

Miia Siikasmaa

Laboratoriomittakaavan Fischer-Tropsch-laitteiston jatkokehitys ja käyttöönotto

Metropolia Ammattikorkeakoulu
Insinööri (AMK)
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Opinnäytetyö
19.5.2011

| | |
|---|---|
| Tekijä(t) Otsikko Sivumäärä Aika | Miia Siikasmaa Laboratoriomittakaavan Fischer-Tropsch-laitteiston jatkokehitys ja käyttöönotto 97 sivua + 2 liitettä 19.5.2011 |
| Tutkinto | insinööri (AMK) |
| Koulutusohjelma | kemiantekniikan koulutusohjelma |
| Suuntautumisvaihtoehto | prosessien suunnittelu ja käyttö |
| Ohjaaja(t) | projekti-insinööri Johanna Kortesalmi yliopettaja Pekka Lehtonen |
| <p>Tämän insinöörityön tarkoituksena oli jatkokehittää Metropolia Ammattikorkeakoulun Myyrmäen yksikön prosessitekniikan laboratorioon insinöörityönä rakennettua laboratoriomittakaavan Fischer-Tropsch-laitteistoa. Tarkoituksena oli kehittää laitteisto, jolla voidaan tutkia hiilivetyjen valmistusta käytännössä ja joka käyttöturvallisuuden puolesta soveltuu käytettäväksi laboratorio-olosuhteissa.</p> <p>Työn käytännön osuus koostui laitteiston suunnittelusta ja rakentamisesta, katalyytin valmistuksesta sekä prosessin ajosta. Laitteiston suunnittelussa käytettiin pohjana Kokkolan yliopistokeskus Chydeniuksessa pro gradu –työnä vuosina 2009-2010 rakennettua Fischer-Tropsch-laitteistoa. Myös katalyytin valmistusvaiheissa noudatettiin pitkälti Kokkolassa suoritettuja työvaiheita.</p> <p>Suunnittelu- ja uudelleenrakentamisvaiheessa pyrittiin poistamaan epäkohdat, jotka olivat estäneet prosessin ajamisen (tiiveys, yhteensopimattomat osat). Kaasunsyöttöjärjestelmä muutettiin panostoisesta jatkuvatoimiseksi. Lisäksi tuotekaasun poistojärjestelmä, joka oli jäänyt keskeneräiseksi, viimeisteltiin, joten laitteisto saatiin täysin käyttövalmiiksi. Tarvittavat varolaitteet asennettiin. Turvallisuusasioihin kiinnitettiin suunnittelu- ja rakennusvaiheessa erityistä huomiota, sillä työssä ollaan tekemisissä vaarallisten kaasujen kanssa.</p> <p>Työssä asetetut tavoitteet saatiin toteutettua aikataulun sekä budjetin sallimissa rajoissa.</p> <p>Laitteiston toimivuutta testattiin suorittamalla neljä koeajoa 200-280 °C:n reaktiolämpötilassa. Koeajot suoritettiin 10 ja 20 m-%:lla kobolttikatalyytillä. Prosessissa käytetty synteesikaasu tilattiin AGA:lta valmiina seoksena ja sen H₂/CO-suhde oli 2,3.</p> <p>Ensimmäisessä ja toisessa koeajossa tuotetta ei saatu. Kolmannessa ja neljännessä koeajossa syntyi pieni määrä nestemäistä tuotetta, joka sisälsi vettä ja pienen määrän raskaita hiilivetyjä, lähinnä vahoja, alkoholeja sekä rasvahappoja (hiililuku C₂₀₊).</p> | |
| Avainsanat | diesel, Fischer-Tropsch, katalyytti, koboltti, synteesikaasu |

| | |
|--|---|
| Author(s) Title Number of Pages Date | Miia Siikasmaa Further planning and introduction of the laboratory-scale Fischer-Tropsch equipment 97 pages + 2 appendices 19 May 2011 |
| Degree | Bachelor of Engineering |
| Degree Programme | Chemical Engineering |
| Specialisation option | Process Engineering |
| Instructor(s) | Johanna Kortessalmi, Project Engineer Pekka Lehtonen, Principal Lecturer |
| <p>The aim of this Bachelor's thesis was to further develop the laboratory-scale Fischer-Tropsch equipment built as a Bachelor's thesis. The laboratory-scale Fischer-Tropsch equipment was located at the process engineering laboratory of the Metropolia Myyrmäki Campus. The purpose was to develop a system for examining the production of hydrocarbons in practice and that the equipment is safe for use in laboratory conditions.</p> <p>The practical part of this thesis consisted of planning and building the equipment, catalyst preparation and test runs. The planning of the Fischer-Tropsch equipment was based on the Kokkola University Consortium Chydenius's Fischer-Tropsch equipment which was built as the Master's thesis in 2009 and 2010. Also the catalyst preparation process followed largely the stages of preparing the catalyst carried out in Kokkola.</p> <p>The planning and re-building stages were designed to eliminate malfunctions which inhibited performing the process. These were incompatible parts and the lack of tightness of connections. The gas input system was modified from bulk functioning to continuous functioning. Also the gas extraction system which had been left unfinished was finalized so that the system was fully operational. Also the necessary safety devices were installed. Special attention to the safety was paid to in the planning and construction phase of the equipment because of the hazardous nature of the process.</p> <p>The aims of this thesis were carried out in the given schedule and budget.</p> <p>The equipment was tested by performing four test runs at reaction temperatures of 200 to 280 °C. The test runs were carried out with 10 and 20 weight-% cobalt catalysts. The synthesis gas was ordered from AGA in a ready to use form and the H₂/CO ratio was 2.3.</p> <p>The first and second test run produced no product. The third and fourth test run produced a small amount of liquid product which contained water and a small amount of heavy hydrocarbons, mainly waxes, alcohols and fatty acids (carbon number C₂₀₊).</p> | |
| Keywords | catalyst, cobalt, diesel, Fischer-Tropsch, synthesis gas |

Sisällys

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Johdanto | 1 |
| 2 | Fischer-Tropsch-synteesin taustaa | 3 |
| 2.1 | Fischer-Tropsch-synteesin historia | 3 |
| 2.2 | Fischer-Tropsch-synteesi tänä päivänä | 6 |
| 2.3 | Fischer-Tropsch-synteesin tulevaisuuden näkymät | 7 |
| 3 | Fischer-Tropsch-synteesin kemia | 8 |
| 3.1 | Reaktiot | 8 |
| 3.1.1 | Pääreaktiot | 8 |
| 3.1.2 | Katalyytin reaktiot | 9 |
| 3.1.3 | Synteesikaasun valmistukseen liittyvät reaktiot | 10 |
| 3.2 | Fischer-Tropsch-synteesiin vaikuttavat parametrit | 11 |
| 3.2.1 | Lämpötila | 11 |
| 3.2.2 | Paine | 12 |
| 3.2.3 | Synteesikaasun H ₂ /CO-suhde | 13 |
| 3.2.4 | Katalyytti | 14 |
| 3.3 | Fischer-Tropsch-synteesin optimiolosuhteet | 15 |
| 4 | Synteesikaasu | 16 |
| 4.1 | Synteesikaasun valmistus | 16 |
| 4.1.1 | Matalan lämpötilan kaasutus | 16 |
| 4.1.2 | Korkean lämpötilan kaasutus | 20 |
| 4.2 | Tuotekaasun puhdistus | 21 |
| 4.3 | Synteesikaasun koostumus | 23 |
| 5 | Fischer-Tropsch-laitteisto | 24 |
| 5.1 | Syöttö | 24 |
| 5.2 | Fischer-Tropsch-reaktorit | 25 |
| 5.2.1 | Korkean lämpötilan reaktorit | 27 |

| | | |
|-------|---|----|
| 5.2.2 | Matalan lämpötilan reaktorit | 30 |
| 5.2.3 | Laboratoriomittakaavan reaktorit | 34 |
| 5.3 | Tuotteiden erotus | 35 |
| 5.4 | Lämmönsäätely | 36 |
| 6 | Tuotteet | 37 |
| 6.1 | Anderson-Schulz-Flory-tuotejakauma | 37 |
| 6.2 | Fischer-Tropsch-polttoaine | 39 |
| 7 | Katalyytit | 41 |
| 7.1 | Katalyyttien rakenne | 42 |
| 7.1.1 | Aktiivinen metalli | 42 |
| 7.1.2 | Kantaja-aine | 46 |
| 7.1.3 | Promoottorit | 48 |
| 7.2 | Katalyyttien toiminta | 49 |
| 7.3 | Katalyytin valmistus | 51 |
| 8 | Laitteiston suunnittelu ja rakentaminen | 54 |
| 8.1 | Työn tarkoitus | 54 |
| 8.2 | Lähtökohdat | 55 |
| 8.3 | Laitteiston jatkokehitys | 57 |
| 8.3.1 | Syöttö | 57 |
| 8.3.2 | Reaktori | 59 |
| 8.3.3 | Tuotteiden keräys | 60 |
| 8.3.4 | Laitteiston lämmitys ja jäähdytys | 61 |
| 8.3.5 | Laitteiston sijoitus | 62 |
| 8.3.6 | Turvallisuus | 62 |
| 8.4 | Tiiveyden testaus | 65 |
| 9 | Katalyytin valmistus | 66 |
| 9.1 | Työn tarkoitus | 66 |
| 9.2 | Käytetyt reagenssit | 66 |
| 9.3 | Katalyytin valmistus | 67 |
| 10 | Fischer-Tropsch-prosessin ajo | 73 |

| | | |
|--------|--|----|
| 10.1 | Katalyytin aktivointi | 73 |
| 10.2 | Prosessin ajo | 74 |
| 10.2.1 | Ensimmäinen koeajo | 75 |
| 10.2.2 | Toinen koeajo | 75 |
| 10.2.3 | Kolmas koeajo | 76 |
| 10.2.4 | Neljäs koeajo | 77 |
| 10.3 | Tuotteiden analysointi | 79 |
| 10.3.1 | Infrapunaspektrometri | 79 |
| 10.3.2 | Kaasukromatografi | 80 |
| 10.3.3 | Massaspektrometri | 81 |
| 11 | Fischer-Tropsch-koeajot | 83 |
| 11.1 | Ensimmäinen ja toinen koeajo | 83 |
| 11.2 | Kolmas koeajo | 83 |
| 11.3 | Neljäs koeajo | 84 |
| 12 | Prosessin jatkokehitys | 86 |
| 12.1 | Laitteiston jatkokehitys | 86 |
| 12.2 | Katalyyttitutkimuksen jatkokehitys | 91 |
| 13 | Johtopäätökset | 92 |
| | Lähteet | 96 |
| | Liitteet | |
| | Liite 1. Jatkoehitetty laboratoriomittakaavan Fischer-Tropsch-laitteisto | |
| | Liite 2. Fischer-Tropsch-koeajojen tulokset | |

1 Johdanto

Fischer-Tropsch-synteesi eli hiilimonoksidin ja vedyn katalyyttinen muuntaminen erimittaisiksi hiilivetyketjuiksi on tunnettu jo 1920-luvulta saakka, jolloin saksalaiset kemistit Franz Fischer ja Hans Tropsch ensimmäisen kerran onnistuivat valmistamaan nestemäisiä, pitkäketjuisia hiilivetyjä rautakatalyyttia käyttäen. Fischer-Tropsch-synteesi on lähihistoriassa ollut merkittävä polttoaineenvalmistusmenetelmä niissä maissa, joissa on suuret hiilivarannot sekä joissa ei ole omia raakaöljyvaroja, ja joihin joko maantieteellisen sijainnin tai poliittisten seikkojen vuoksi öljyntuontia on rajoitettu. [1, s. 496-497; 2; 3, s. 160; 4]

Nykyään maaperän raakaöljyvarojen rajallisuus sekä alati kiristynvä ympäristölainsäädäntö pakottavat energiayhtiöt kehittämään uusia ympäristöystävällisiä energiantuotantomenetelmiä. Fischer-Tropsch-synteesi täyttää edellä mainitut vaatimukset, sillä Fischer-Tropsch-synteesi ei ole riippuvainen synteesikaasun valmistukseen käytetystä raaka-aineesta eikä kuluta maaperän rajallisia öljyvaroja. Lisäksi Fischer-Tropsch-synteesillä valmistettu polttoaine on erittäin puhdasta eikä sisällä käytännössä lainkaan typen tai rikin yhdisteitä, jotka ovat ympäristölle haitallisia. [3, s. 160; 4; 5; 6]

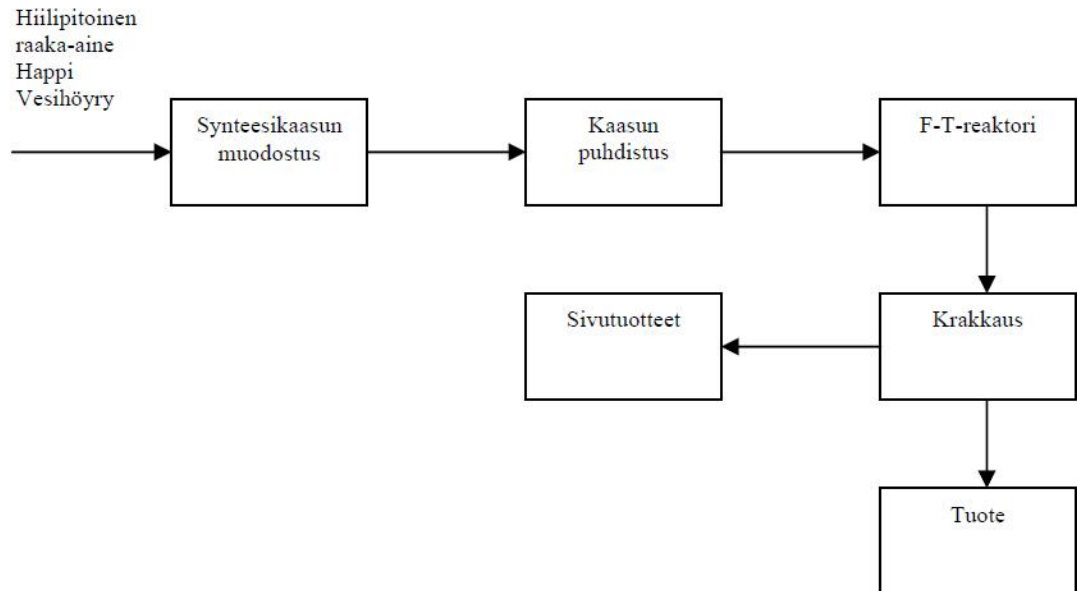
Fischer-Tropsch-synteesi koostuu kolmesta eri vaiheesta: 1) kaasutus, jossa hiilipitoisesta, orgaanisesta aineesta muodostetaan termisesti hiilimonoksidia ja vetyä sisältävä synteesikaasu, 2) varsinainen synteesi, jossa synteesikaasusta valmistetaan hiilivetyjä sekä 3) syntyneiden tuotefaasien erotus ja jatkokäsittely. Kuvassa 1 on esitetty Fischer-Tropsch-synteesin vaiheet. [3, s. 160]

Fischer-Tropsch-synteesi on heterogeeninen katalyyttinen reaktio, jossa vetyä ja hiilimonoksidia sisältävästä synteesikaasusta valmistetaan katalyytin, lämpötilan ja paineen avulla erimittaisia suoraketjuisia, tyydyttyneitä hiilivetyjä [3, s. 161; 7]:



Reaktio on eksotermien eli lämpöä tuottava. Sivutuotteena muodostuu tyydyttymättömiä hiilivetyjä, alkoholeja ja vettä. Hiilivedyt ovat kaasumaisia, nestemäisiä tai vahoja

riippuen ketjun pituudesta. Nestemäisiä hiilivetyjä voidaan käyttää polttoaineena. [3, s. 162; 4]



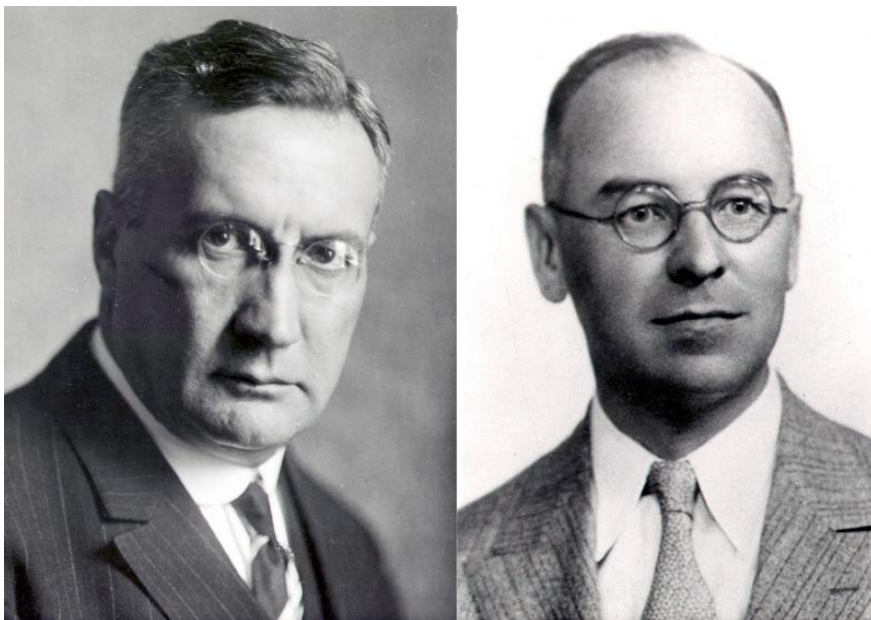
Kuva 1. Fischer-Tropsch-synteesi. [4]

2 Fischer-Tropsch-synteesin taustaa

2.1 Fischer-Tropsch-synteesin historia

Katalyytin avulla tapahtuvaa hiilimonoksidin ja vedyn muuntamista hiilivedyksi kokeiltiin ensimmäisen kerran 1900-luvun alussa, kun Sabatier ja Senderens vuonna 1902 valmistivat metaania hiilimonoksidin ja hiilidioksidin seoksesta sekä vedystä käyttäen koboltti- tai nikkelikatalyyttiä. Reaktio tapahtui ilmakehän paineessa ja noin 200 °C:n lämpötilassa. [1, s. 486]

Vuonna 1922 saksalaiset kemistit Franz Fischer ja Hans Tropsch (kuva 2) Kaiser Wilhelm -instituutista kehittivät Synthol-prosessin, jossa korkeassa lämpötilassa (400 °C) sekä paineessa (yli 100 bar) hiilimonoksidista ja vedystä valmistettiin erimittaisia hiiliveytyjä. Katalyyttinä käytettiin alkaloituja rautalastuja. Tarkoituksena oli kehittää vaihtoehtoinen prosessi polttoaineiden tuottamiseksi. Tuohon aikaan Saksa kärsi polttoainepulasta, ja pääenergialähteenä käytetyn öljyn huonon saatavuuden sekä polttoaineiden kalliin hinnan vuoksi oli tarve kehittää prosessi, jonka avulla Saksan suurista kivihiilivaroista voitaisiin valmistaa polttoainetta. [1, s. 486; 2]



Kuva 2. Fischer-Tropsch-synteesin kehittäjät, vasemmalla Franz Fischer, oikealla Hans Tropsch. [8]

Vuotta myöhemmin, vuonna 1923, keksittiin Fischer-Tropsch-synteesi kehittämällä Synthol-prosessia siten, että raskaampien hiilivetyjen osuus tuotteessa olisi suurempi. Tämä aikaansaatiin käyttämällä reaktiossa korkeaa H_2/CO -suhdetta ja matalampaa reaktiopainetta (noin 7 bar) sekä tutkimalla ja parantamalla rauta- ja kobolttipohjaisia katalyytteja. Pari vuotta myöhemmin, vuonna 1925 menetelmä, jossa vetyä ja hiili-monoksidia sisältävä synteesikaasu muutetaan katalyytin avulla nestemäiseksi polttoaineeksi, patentoitiin. Nykypäivänä vety-hiili-monoksidi-kaasuseoksen katalyyttinen konvertointi nestemäiseksi polttoaineeksi tunnetaan Fischer-Tropsch-synteesinä. [1, s. 486, 8]

Laboratoriomittakaavan tutkimusta tehtiin aina vuoteen 1936 asti, jolloin ensimmäinen suuren mittakaavan tuotantolaitos valmistui Oberhauseniin, Saksaan. Vuonna 1938 Saksan vuosittainen tuotanto oli jo 660 000 tonnia. [8; 9, s. 23]

1940-luku oli erittäin aktiivista aikaa Fischer-Tropsch-synteesin kehitystyössä. Vuonna 1944 saavutettiin Saksassa teollisen tuotannon huippu, jolloin Saksassa oli 25 laitosta, jotka tuottivat yhteensä 6,5 miljoonaa tonnia polttoainetta vuodessa. Toisen maailmansodan aikana Saksan polttoainevarat tuotettiin lähes yksinomaan Fischer-Tropsch-synteesillä. Sodanaikainen tuotanto oli keskimäärin 4 miljoonaa tonnia polttoainetta vuodessa. [1, s. 486; 9, s. 23; 10, s. 6]

Sodan jälkeen teollinen tuotanto Saksassa loppui lähes kokonaan raakaöljyn hinnan putoamisen takia. Synteettisen polttoaineen valmistuskustannukset nousivat ulkomailta, pääosin Lähi-idästä tuodun öljyn hintaa korkeammaksi. Tämä vähensi synteettisen polttoaineen suosiota. Prosessin kehitystyö kuitenkin jatkui Yhdysvalloissa, sillä joukko saksalaisia tiedemiehiä jatkoi synteettisten polttoaineiden tutkimustyötä Yhdysvaltain hallitukselle. 1960-luvulla Exxon aloitti synteettisen polttoaineen kehitystyön Yhdysvalloissa. [1, s. 486-487; 2; 6; 10, s. 6]

Etelä-Afrikkalainen Sasol aloitti suuren mittakaavan Fischer-Tropsch-tuotannon 1950-luvulla. Etelä-Afrikka oli tuolloin poliittisesti eristäytynyt muusta maailmasta eikä maalla ollut omia öljyvarastoja. Sen sijaan maan hiilivarastot olivat runsaat. Ensimmäinen teollisen mittakaavan tuotantolaitos, Sasol I, aloitti kaupallisen tuotannon vuonna 1955. 1980-luvulla Etelä-Afrikan vuosituotanto oli keskimäärin 10 miljoonaa tonnia. Sasol oli

pitkään ainoa teollisen mittakaavan toimija Etelä-Afrikassa. Vasta 1990-luvulla Petro AS avasi teollisen mittakaavan tuotantolaitoksen Etelä-Afrikkaan. [1, s. 487; 2; 6]

1970-luvulla Yhdysvallat koki suuren energiakriisin, jolloin öljyn hinta nousi. Tuolloin kiinnostus synteettisen polttoaineen tuotantoa kohtaan heräsi uudelleen ja prosessin kehitystyötä jatkettiin. Tuona aikana ei kuitenkaan syntynyt kaupallisia prosesseja. Kiinnostus synteettisen polttoaineen tuotantoa kohtaan oli kuitenkin lyhytaikaista, sillä 1980-luvulla raakaöljyn hinta putosi rankasti, minkä johdosta laboratorio- ja pilot-mittakaavan kehitystyö lopetettiin lähestulkoon kokonaan. [1, s. 487]

1990-luvulla vaihtoehtoisesta polttoaineen tuotannosta kiinnostuttiin uudelleen, kun havaittiin maailman öljyvarojen väheneminen. Myös ympäristöasioihin alettiin kiinnittää enemmän huomiota, ja kiinnostus puhtaampia ja ympäristöystävällisempiä polttoaineita kohtaan nousi. [1, s. 487; 4; 9, s. 24]

Kiinnostus synteettisen polttoaineen tuotantoa kohtaan heräsi myös Kaukoidässä. 1990-luvulla Shell aloitti maakaasuun perustuvan teollisen mittakaavan toiminnan Bintulussa, Malesiassa. Lisäksi Shenhua, yksi Kiinan suurimmista hiiliyhtiöistä, aloitti suuren mittakaavan kehitystyön 1990-luvun loppupuolella. Ensimmäinen tuotantolinja avattiin vuonna 2009. Tuotantokapasiteetti on 1 miljoonaa tonnia vuodessa. [1, s. 487-488; 6]

2.2 Fischer-Tropsch-synteesi tänä päivänä

Suurimmat Fischer-Tropsch-laitokset käyttävät tällä hetkellä raaka-aineena kivihiiltä tai maakaasua. Fischer-Tropsch-synteesiä polttoaineentuotannossa käyttävät muun muassa Shell ja Sasol tuotantolaitoksillaan. Kullakin tuotantolaitoksella on oma Fischer-Tropsch-prosessinsa. Lukuunottamatta Sasolin fluidisoidun pedin prosesseja tuotanto on painottunut korkeaan vahaselektiivisyyteen. Taulukossa 1 on esitetty tämänhetkiset Fischer-Tropsch-teknologiat. [5; 11]

Taulukko 1. Tällä hetkellä toiminnassa olevat tuotantolaitokset sekä käytössä olevat teknologiat. [5]

| Lisensioija | Käyttö | Synteesikaasun tuotto | Reaktorityyppi | Katalyytti |
|----------------------|-------------|-----------------------|----------------|------------|
| Sasol | kaupallinen | PO | CFBR | Fe |
| | | | SAS | Fe |
| | | SR | TFBR | Fe |
| | | | SBCR | Fe, Co |
| Shell | kaupallinen | PO | TFBR | Co |
| Exxon | pilot | CPO | SBCR | Co |
| Syntroleum | laboratorio | ? | TFBR | ? |
| Energy International | ? | PO | SBCR | Co |
| RenTech | pilot | PO, SR | SBCR | Fe |

Selitykset taulukon 1 lyhenteille:

Synteesikaasun tuotto

PO = osittaishapetus, SR = höyryreformointi, CPO = katalyyttinen osittaishapetus

Reaktori

CFBR = kiertävä fluidisoitu peti, SAS = kiinteä fluidisoitu peti, TFBR = kiinteä peti,

SBCR = liejupeti

2.3 Fischer-Tropsch-synteesin tulevaisuuden näkymät

Maailman alati ehtyvät raakaöljyvarat, ilmaston lämpeneminen sekä EU:n kiristynyt ympäristölainsäädäntö asettavat omat vaatimuksensa polttoaineentuotannolle. Hupenevista öljyvaroista huolimatta maapallon maakaasu- sekä hiilivarastot ovat suuret. Tulevaisuuden energiantuotannossa tulisi hyödyntää nimenomaan maapallon hiili- ja maakaasuvaroja. Fischer-Tropsch-synteesi täyttää tulevaisuuden polttoaineentuotannon vaatimukset, sillä prosessissa syntyvä polttoaine on erittäin puhdasta, ei sisällä rikin tai tyypen yhdisteitä ja soveltuu sellaisenaan käytettäväksi autojen moottoreissa. Lisäksi prosessi on täysin riippumaton synteesikaasun raaka-aineista, joten periaatteessa synteesikaasun valmistuksessa voidaan käyttää mitä tahansa orgaanista ainetta, minkä ansiosta Fischer-Tropsch-synteesillä on lähes rajattomat kehitysmahdollisuudet. [4; 5]

Viime vuosina Saksassa on tutkittu erityisesti polttoaineen valmistamista biomassasta. Biomassan hyödyntäminen vähentää riippuvuutta fossiilisista polttoaineista sekä kaatopaikalle vietävän jätteen määrää. Lisäksi biomassasta valmistetut polttoaineet eivät lisää ilmakehän hiilidioksidipitoisuutta, sillä niiden poltossa vapautuu ainoastaan se määrä hiilidioksidia, jonka biomassassa on aikanaan sitonut ilmasta. Saksalaisen SunDiesel-projektin mukaan biomassasta valmistetuilla polttoaineilla voitaisiin hiukkaspäästöjä alentaa 50 % sekä hiilimonoksidi- ja hiilivety-päästöjä jopa 90 %. EU-direktiivien mukaan biopolttoaineiden osuus kaikista polttoaineista tulisi vuoteen 2010 mennessä olla 6 % ja vuoteen 2020 mennessä 8 %. [4; 5; 8]

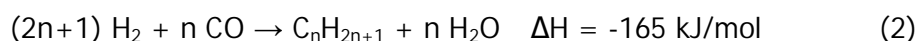
Nykypäivänä tärkeimmät kehityskohteet ovat synteesikaasun valmistuksessa sekä katalyyttitutkimuksessa. Synteesikaasun valmistus on tänä päivänä suurin kuluerä Fischer-Tropsch-synteesissä. Jopa 2/3 laitoksen kokonaiskustannuksista kuluu synteesikaasun valmistukseen ja käsittelyyn. Reaktiossa käytettäviä katalyytteja pyritään koko ajan kehittämään siten, että niiden selektiivisyys suoraketjuisiin, tyydyttyneisiin hiilivetyihin olisi parempi ja ei-toivottavien sivureaktioiden tapahtuminen saadaan karsittua minimiin. Katalyyttien kalliin hinnan vuoksi niitä pyritään kehittämään siten, että ne olisivat reaktiossa mahdollisimman stabiileja ja regeneroitavissa, jolloin niiden käyttöikä pitennee. [5; 10, s. 7]

3 Fischer-Tropsch-synteesin kemia

3.1 Reaktiot

3.1.1 Pääreaktiot

Fischer-Tropsch-synteesin pääreaktiossa synteesikaasun sisältämä hiilimonoksidi, CO, ja vety, H₂, reagoivat sopivassa lämpötilassa ja käyttöpaineessa katalyytin avulla erimittaisiksi hiilivetyketjuiksi, pääasiassa suoraketjuisiksi tyydyttyneiksi hiilivedyiksi eli alkaaneiksi [1, s. 499; 4]:



Pääreaktio on voimakkaasti eksoterminen, joten reaktiossa muodostuu runsaasti lämpöä.

Alkaanien lisäksi Fischer-Tropsch-synteesissä muodostuu sivutuotteena hiukan tyydyttymättömiä hiilivetyjä eli olefiineja, erityisesti rautakatalyyttia käytettäessä [1, s. 499]:



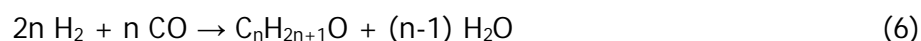
Rautakatalyyttia käytettäessä, reaktiolämpötilan ollessa korkea, -paineen alhainen ja H₂/CO-suhteen 0,7-1 tapahtuu vesi-kaasu-vaihtoreaktio (WGS, Water-Gas Shift), eli tällöin reaktiossa muodostuva vesi reagoi edelleen synteesikaasun sisältämän hiilimonoksidin kanssa, jolloin muodostuu hiilidioksidia ja vetyä sekä jonkin verran lämpöä [1, s. 499; 4]:



WGS-reaktiossa syntynyt vety kuluu edelleen hiilivetyjen muodostukseen varsinaisessa Fischer-Tropsch-synteesissä. Tällöin pääreaktio rautakatalyyttia käytettäessä voidaan kirjoittaa muotoon [1, s. 499; 4]:



Fischer-Tropsch-synteesin sivureaktiossa voi muodostua pieniä määriä alkoholeja [1, s. 499]:



3.1.2 Katalyytin reaktiot

Ennen varsinaista prosessia oksidimuodossa oleva katalyytti pelkistetään alkuainemetalliksi vetykaasuvirrassa, eli aktivoidaan, jolloin syntyy pieni määrä vettä [1, s. 499]:



M:llä tarkoitetaan yleensä joko Co:a tai Fe:ta.

Katalyytti reagoi pienissä määrin pinnalle adsorboituneen hiilen kanssa, jolloin muodostuu metallikarbideja [1, s. 499]:

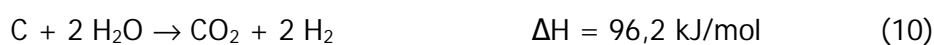
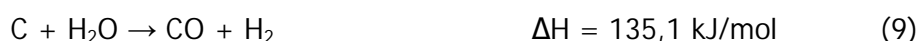


Metallikarbidit ovat katalyytin hajoamistuotteita, jotka vähentävät katalyytin aktiivisuutta ja vähitellen deaktivoivat katalyytin. [1, s. 499; 5]

3.1.3 Synteesikaasun valmistukseen liittyvät reaktiot

Synteesikaasun raaka-aineena käytetään hiilipitoista lähdettä, mistä valmistetaan hiilimonoksidia ja vetyä sisältävä synteesikaasu. Synteesikaasu voidaan valmistaa höyryreformoinnilla tai osittaishapetuksella. [4]

Höyryreformoinnissa hiililähde reagoi synteesikaasuseokseksi sekä hiilidioksidiksi vesihöyryn läsnä ollessa [4]:



Hiilidioksidin läsnäollessa muodostuu pelkästään hiilimonoksidia [4]:



Höyryreformointi on endoterminen reaktio, joten reaktiossa sitoutuu lämpöä. [4]

Osittaishapetuksessa muodostuu hiilimonoksidia hiililähteen epätäydellisen polton ansiosta [4]:



Osittaishapetuksessa syntyy myös hiilidioksidia, jos reaktoriin syötetään happea ylimäärä [4]:



Osittaishapetus on voimakkaasti eksoterminen reaktio, joten lämpöä vapautuu hiililähdettä poltettaessa runsaasti. [4]

3.2 Fischer-Tropsch-synteesiin vaikuttavat parametrit

Fischer-Tropsch-prosessiin eniten vaikuttavat parametrit ovat reaktiolämpötila, -paine, katalyytti sekä raaka-aineena käytettävän synteesikaasun H_2/CO -suhde. Taulukossa 2 on esitetty tuotteen selektiivisyyteen vaikuttavat parametrit siten, että ylöspäin osoittava nuoli vaikuttaa lisäävästi kyseistä parametria korotettaessa ja alaspäin osoittava nuoli vaikuttaa vähentävästi kyseistä parametria korotettaessa. Tähdellä merkittyjen parametrien vaikutus tuotteen selektiivisyyteen on epäselvä. [1, s. 505; 12]

Taulukko 2. Parametrien vaikutus tuotteen selektiivisyyteen. [1, s. 505]

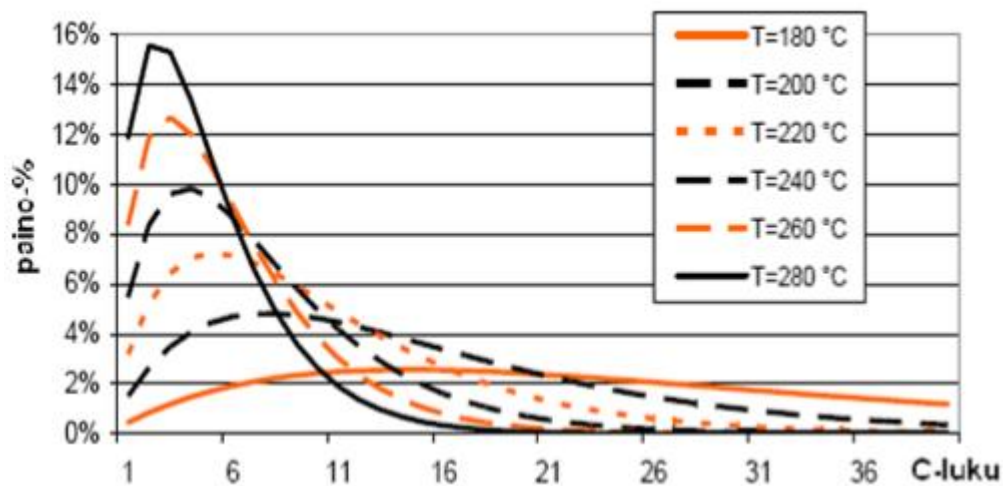
| Parametri | Hiiliketju | | Selektiivisyys | |
|-----------------|------------|---------------|----------------|---------|
| | pituus | haarautuminen | olefiinit | metaani |
| Lämpötila | ↓ | ↑ | * | ↑ |
| Paine | ↑ | ↓ | * | ↓ |
| H_2/CO -suhde | ↓ | ↑ | ↓ | ↑ |

3.2.1 Lämpötila

Reaktiolämpötilan ollessa korkea (300 °C tai yli) reaktiossa muodostuu lähinnä metaania. Korkeassa reaktiolämmössä pidempien hiilivetyketjujen tuotto vähenee. Myös haarautuneiden hiilivetyketjujen osuus kasvaa. Metaani ei ole toivottu tuote Fischer-Tropsch-synteesissä, koska se on synteesin kannalta vähäarvoinen tuote ja runsas metaanin muodostus vähentää haluttujen pidempien hiilivetyketjujen tuottoa. [9, s. 38; 12]

Laskettaessa reaktiolämpötilaa vähenee tällöin tuotteen selektiivisyys metaaniin ja raskeampien hiilivetyjen osuus tuotteessa kasvaa. Lämpötilan ollessa noin 200 °C sisältää tuote vain vähän metaania, runsaasti nestemäisiä C_8 - C_{12} -hiilivetyjä sekä myös vähän pitkäketjuisia vahoja (hiililuku C_{20+}). Samalla haarottuneiden hiilivetyketjujen osuus vähenee. [9, s. 38; 12]

Kuvassa 3 on esitetty lämpötilan vaikutus hiilivetyketjun pituuteen, kun H_2/CO -suhde on 2.



Kuva 3. Lämpötilan vaikutus hiilivetyketjun pituuteen (H_2/CO -suhde = 2). [12]

3.2.2 Paine

Korkea reaktiopaine (yli 10 bar) kasvattaa selektiivisyyttä pitkäketjuisiin, tyydyttyneisiin hiilivetyihin. Samalla myös haarautuneiden hiilivetyketjujen osuus tuotteessa vähenee. Reaktiopaineen kasvaessa synteesikaasun virtausnopeus hidastuu, jolloin synteesikaasun sisältämät molekyylit ehtivät vuorovaikuttaa kauemmin katalyytin pinnalla. [9, s. 42; 12]

Paineen ollessa korkea voidaan tällöin myös reaktiolämpötilaa laskea. Tällöin katalyytin lämmönsäätö on helpompaa, katalyytin käyttöikä pitenee ja selektiivisyys metaaniin vähenee. [9, s. 42; 12]

Käytettäessä kobolttikatalyyttia paineen merkitys tuotteen selektiivisyyteen ei ole niin merkittävä kuin prosessissa käytetyn synteesikaasun H_2/CO -suhteella. [9, s. 42; 12]

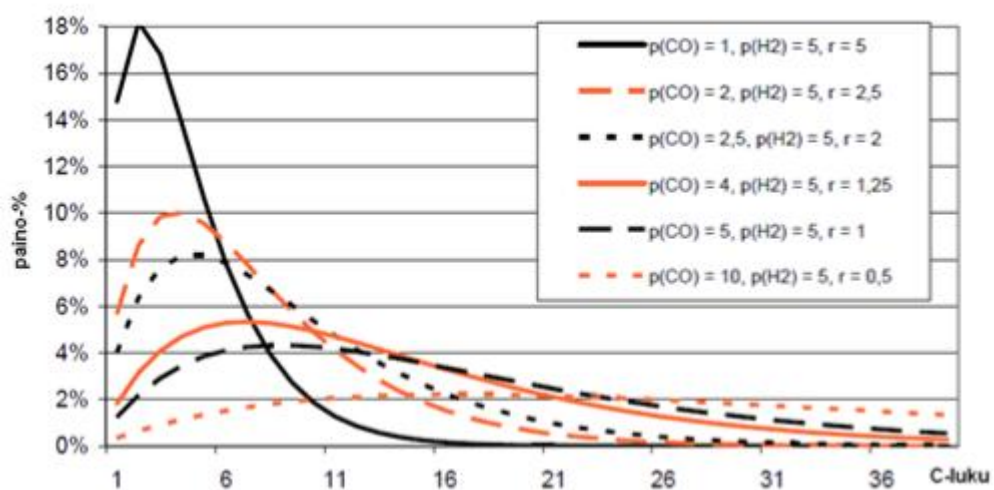
3.2.3 Synteesikaasun H_2/CO -suhde

Synteesikaasun H_2/CO -suhde eli vedyn ja hiilimonoksidin määrä synteesikaasussa vaikuttaa myös tuotajakaumaan. Vedyn ja hiilimonoksidin moolisuhde reaktiossa perustuu käytettävään katalyyttiin. Kobolttikatalyyttia käytettäessä H_2/CO -suhde on noin 2 ja rautakatalyyttia käytettäessä pienempi, mikä johtuu rautakatalyytin aikaansaamasta vesi-kaasu-vaihtoreaktiosta. [9, s. 40; 12]

H_2/CO -suhteen ollessa korkea (2 tai yli), eli synteesikaasun sisältäessä runsaasti vetyä suhteessa hiilimonoksidiin kasvaa tällöin selektiivisyys metaaniin sekä ei-haluttuihin kevyihin ja haaraketjuisiin hiilivetyihin. Kuitenkin H_2/CO -suhdetta nostamalla vähennetään tyydyttymättömien hiilivetyjen, lähinnä propeenin, tuottoa. [9, s. 40; 12]

H_2/CO -suhteen pienentyessä selektiivisyys pidempiketjuisiin hiilivetyihin kasvaa ja samalla ei-toivottujen, kevyiden sekä haarautuneiden hiilivetyjen osuus tuotteessa pienenee. Tosin H_2/CO -suhteen ollessa alhainen sivutuotteena muodostuvien tyydyttymättömien hiilivetyjen osuus tuotteessa kasvaa. [9, s. 40; 12]

Kuvassa 4 on esitetty H_2/CO -suhteen vaikutus hiilivetyketjun pituuteen, kun reaktiolämpötila on $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Kuvassa r on H_2/CO -suhde.



Kuva 4. H_2/CO -suhteen vaikutus hiilivetyketjun pituuteen ($t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, H_2 -kaasunpaine 5, vakio), r on tässä H_2/CO -suhde. [12]

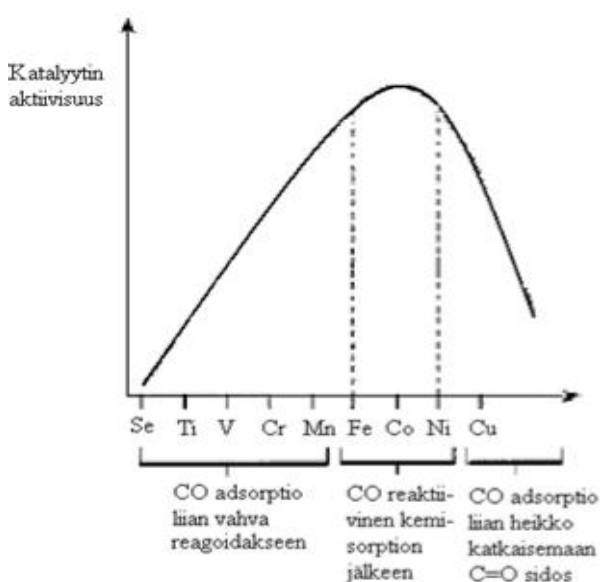
3.2.4 Katalyytti

Katalyytti vaikuttaa halutun tuotteen koostumukseen. Fischer-Tropsch-synteesissä käytetään lähinnä jaksollisen järjestelmän ryhmän 8 metalleja, koska näillä on riittävä katalyyttinen aktiivisuus synteetikaasun sisältämän hiilimonoksidin hiili-happi-sidoksen katkaisemiseksi. Ryhmän 8 metalleista riittävän aktiivisuuden omaavia ovat rauta, koboltti ja rutenium. [5; 7; 12]

Siirryttäessä jaksollisessa järjestelmässä vasemmalle ja ylös hiilimonoksidin dissosioituminen metallin pinnalle voimistuu. Tällöin hiilimonoksidin hiili muodostaa katalyytin pinnalle karbidikerroksen, mikä deaktivoi katalyytin. Siirryttäessä jaksollisessa järjestelmässä oikealle ja alas hiilimonoksidin dissosioituminen heikkenee, jolloin selektiivisyys alkoholien muodostumiseen kasvaa voimakkaasti. [5; 12]

Katalyyttimateriaalin lisäksi katalyytin partikkelikoolle on merkittävä vaikutus tuotteen koostumukseen. Partikkelikoon kasvaessa diffuusioetäisyys kasvaa, jolloin selektiivisyys raskaampiin hiilivetyihin sekä katalyyttinen aktiivisuus laskevat. Käytettävän katalyytin partikkelikoon tulisi siis olla mahdollisimman pieni. [9, s. 43]

Kuvassa 5 on esitetty ryhmän 8 metallien katalyyttinen aktiivisuus.



Kuva 5. Ryhmän 8 metallien katalyyttinen aktiivisuus (CO-sitoutuminen katalyytin aktiiviseen metalliin). [12]

3.3 Fischer-Tropsch-synteesin optimiolosuhteet

Fischer-Tropsch-synteesissä tavallisimmin käytettävät koboltti- ja rautapohjainen katalyytti vaativat erilaiset reaktio-olosuhteet. Lisäksi näitä käytetään erilaisten tuotteiden aikaansaamiseksi: rautakatalyytillä tuotetaan kevyitä polttoaineita sekä C₂-C₄-olefiineja, kobolttikatalyytillä raskaampia polttoaineita, kuten dieseliä sekä pitkäketjuisia vahoja. Määritettäessä prosessin optimiolosuhteita tulisi ensin ottaa huomioon halutun tuotteen koostumus, minkä perusteella voidaan valita sopiva katalyytti ja sopivat reaktio-olosuhteet. Taulukossa 3 on esitetty teoreettiset optimiolosuhteet rauta- ja kobolttipohjaiselle katalyytille. [7; 13]

Taulukko 3. Optimiolosuhteet koboltti- ja rautapohjaiselle katalyytille. [1, s. 502]

| | Katalyytti | |
|---------------------------|------------|----------------|
| | Co | Fe |
| Lämpötila (°C) | 200-240 | 300-350 (HTFT) |
| | | 200-240 (LTFT) |
| Paine (bar) | 20-40 | 2-5 |
| Rikkipitoisuus (ppm) | alle 0,1 | alle 0,2 |
| H ₂ /CO -suhde | 2 | yli 0,6 |

4 Synteesikaasu

4.1 Synteesikaasun valmistus

Synteesikaasu on kaasua, joka sisältää hiilimonoksidia ja vetyä tietyssä suhteessa. Synteesikaasua voidaan periaatteessa valmistaa lähes mistä tahansa hiili- ja vetypitoisesta orgaanisesta aineesta, kuten maakaasusta tai öljyjalostamoiden tuottamista hiiliylijäämistä. Viime vuosina on erityisesti tutkittu biomassan hyödyntämistä Fischer-Tropsch-polttoaineen valmistuksessa. Tulevaisuudessa synteesikaasua todennäköisesti valmistetaan yhä enemmissä määrin bioperäisestä massasta. [7; 8; 9, s. 5]

Synteesikaasun valmistusprosessi voidaan jakaa matalan lämpötilan sekä korkean lämpötilan kaastukseen. [9, s. 8-9]

4.1.1 Matalan lämpötilan kaasutus

Matalan lämpötilan kaasutus suoritetaan alle 1000 °C lämpötilassa. Matalan lämpötilan kaasutuksessa käytetään joko kiinto- tai leijupetikaasuttimia, joista kiintopetikaasuttimet soveltuvat paremmin pienen kokoluokan prosesseihin (alle 15 MW_{th}) ja leijupetikaasuttimet suuren kokoluokan prosesseihin (20-60 MW_{th}). [9, s. 8]

Matalan lämpötilan prosesseissa syntyy tuotekaasua, joka sisältää vetyä, hiilimonoksidia, hiilidioksidia, metaania ja aromaattisia yhdisteitä. Tuotekaasu ei sellaisenaan soveltu käytettäväksi Fischer-Tropsch-synteesissä, vaan siitä puhdistetaan epäpuhtaudet, kuten tervayhdisteet, partikkelit, halogeenit, alkalimetallit sekä rikki- ja typpiyhdisteet ennen johtamista Fischer-Tropsch-prosessiin. [9, s. 8]

Kiintopetikaasuttimet

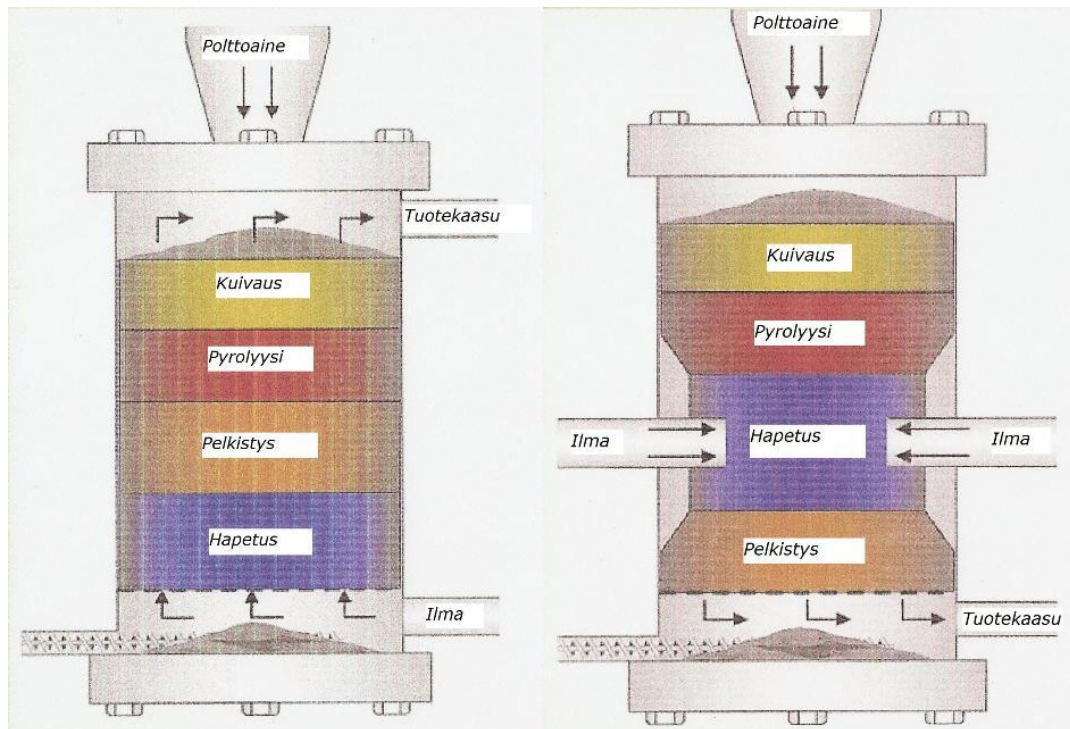
Kiintopetikaasuttimia on kahta eri tyyppiä: vastavirta- ja myötävirtakaasutin. Myös näiden yhdistelmiä on kehitetty. Taulukossa 4 on vertailtu vasta- ja myötävirtakaasuttimien eroja. [9, s. 8]

Taulukko 4. Vasta- ja myötävirtakaasuttimen edut ja haitat. [9, s. 10]

| | Vastavirtakaasutin | Myötävirtakaasutin |
|--------|---|---|
| Edut | - yksinkertainen malli | - yksinkertainen ja edullinen teknologia |
| | - tuotekaasulla korkea lämpöarvo | - synteesikaasu hyvälaatuista, matala tervapitoisuus |
| | - poltettavan aineen koostumus ei merkitsevä (kosteus, hiukkaskoko ja -muoto) | - jopa 99 % muodostuneista tervoista saadaan poistettua |
| | | - mineraalit jäävät tuhkaan, jolloin ei tarvita kaasun kierrätystä reaktorissa (sykloni tms.) |
| Haitat | - synteesikaasun alhainen laatu (suuri tervapitoisuus) | - poltettavan aineen laadun tulee täyttää tiukat normit |
| | - synteesikaasu sisältää jopa 10-20 m-% tervaa | - synteesikaasun lämpöarvo alhainen |
| | | - 4-7 m-% hiilestä jää konvertoitumatta |
| | | - tuhka saattaa tukkia reaktorin |
| | | - kokonaistehokkuus huonompi kuin vastavirtakaasuttimella |

Vastavirtakaasutin

Vastavirtakaasuttimessa (kuva 6) poltettava aine syötetään reaktoriin yläosasta, jolloin se valuu hitaasti reaktorissa kuivaus-, pyrolyysi-, kaasutus- ja polttovyöhykkeiden läpi. Kaasutusilman syöttöyksikkö sijaitsee reaktorin alaosassa, josta syötetään reaktoriin happea tai vesihöyryä, joka kulkeutuu ylöspäin reaktorissa. Täydellinen palaminen tapahtuu reaktorin alaosassa, hapetusalueella 1000 °C lämpötilassa, missä hiilidioksidia ja vettä muodostuu. Kuumat kaasut läpäisevät pelkistysalueen, missä ne muodostavat vetyä ja hiilimonoksidia ja kaasu jäähtyy noin 750 °C:n lämpötilaan. Ylempänä pedissä pelkistyskaasut pyrolysoivat alaspäin laskeutuvaa poltettavaa ainetta muodostaen tervaa ja muita kaasutuksessa hajoamattomia tuotteita, jotka laskeutuvat reaktorin pohjalle, mistä ne voidaan helposti poistaa. Lopuksi kuumat kaasut kuivaavat sisään tulevaa kosteaa polttoainetta ja poistuvat reaktorista noin 500-celsiusasteisena tuotekaasuna. Kuivaus- ja pyrolyysialueella vapautuvat, haihtuvat yhdisteet kulkeutuvat tuotekaasuun ja aiheuttavat tuotekaasun korkean hiilivety- ja tervapitoisuuden. [9, s. 8-9; 14]



Kuva 6. Kiintopetikaasuttimet. Vasemmalla vastavirtakaasutin, oikealla myötävirtakaasutin. [14]

Myötävirtakaasutin

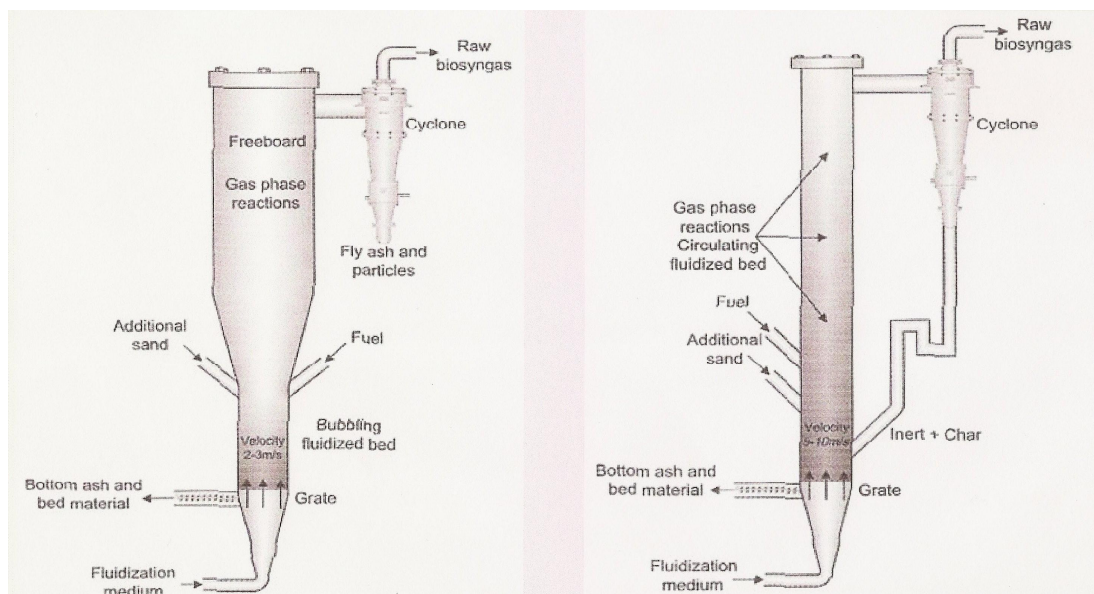
Myötävirtakaasuttimessa (kuva 6) polttoaine syötetään reaktoriin yläosasta, ja kaasutusprosessi tapahtuu ylhäältä alaspäin pakatussa pedissä. Reaktorissa on erilliset kuivaus-, pyrolyysi, hapetus- ja pelkistysalueet. Tuotekaasu poistuu reaktorista läheltä reaktorin pohjaa. Myötävirtakaasutuksessa tuotekaasun tervapitoisuus on yleensä alhainen, koska terva hajotetaan lämmön avulla pyrolyysialueella ennen polttoa. [9, s. 9; 14]

Leijupetikaasutin

Leijupetiteknikassa käytetään leijukerros- tai kiertoleijukerrosreaktoreja (kuva 7), joissa perustoimintaperiaate on samanlainen. Leijupetireaktori on täytetty hiekalla ja polttoaineella. Poltettava aine syötetään reaktoriin kuumennetun hiekkapedin päälle ja reaktoriin johdetaan sen pohjasta happea tai vesihöyryä ($v \approx 5 \text{ m/s}$), jolloin petiin syntyy kuplia ja se alkaa leijua. Kaasutus tapahtuu noin 900°C :n lämpötilassa. Tuotekaasu poistuu reaktorin yläosasta, jossa kaasu johdetaan syklonin kautta poistoputkeen. Tällä saadaan tuhka ja partikkelit erotettua tuotekaasusta. [9, s. 10; 14]

Kiertoleijukerroskaasuttimessa syklonin avulla tuotekaasusta erotetut palamattomat partikkelit palautetaan takaisin tulipesään, jolloin saavutetaan partikkelien tehokkaampi palaminen. [9, s. 10; 14]

Leijupetikaasutuksen etuja ovat mahdollisuus käyttää erilaisia polttoaineita, edullinen rikin poisto sekä alhaiset typen oksidien ja palamattomien yhdisteiden päästöt. [9, s. 10; 14]



Kuva 7. Leijupetikaasuttimet. Vasemmalla leijukerroskaasutin, oikealla kiertoleijukerroskaasutin. [14]

4.1.2 Korkean lämpötilan kaasutus

Korkean lämpötilan kaasutus suoritetaan yli 1200 °C lämpötilassa ja korkeassa, yli 20 bar paineessa. Korkean lämpötilan kaasutuksessa käytetään EF-kaasutinta (entrained flow gasifier). [9, s. 11]

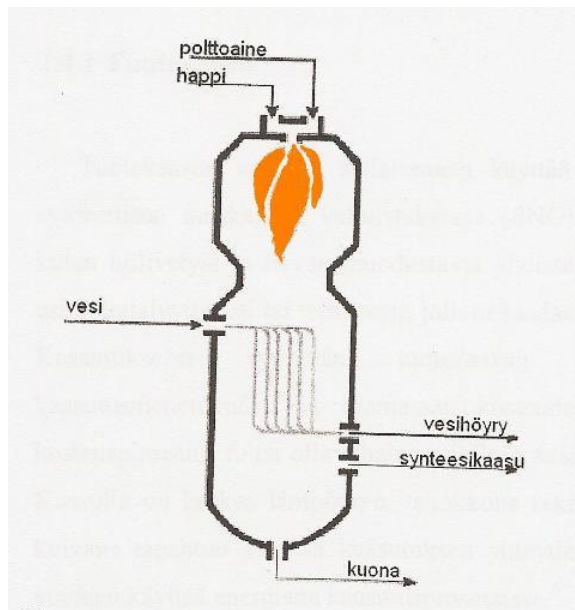
Korkean lämpötilan kaasutuksessa muodostunut synteesikaasu sisältää vetyä ja hiilimonoksidia ja on sellaisenaan sopiva käytettäväksi Fischer-Tropsch-synteesissä. [9, s. 11]

EF-kaasutin

EF-kaasutinta (kuva 8) käytettäessä raaka-aine esikäsitellään ennen johtamista kaasuttimeen jauhamalla se hienojakoiseksi jauheeksi, minkä jälkeen se syötetään reaktoriin. Raaka-ainetta kaasutetaan liekissä korkeassa lämpötilassa ja paineessa (yli 1200 °C, yli 20 bar). Kuuma kaasu johdetaan jäähdyttimeen, jossa vesihöyry ja kuona-aineet erottuvat synteesikaasusta. [9, s. 11]

Muodostuva synteesikaasu koostuu pääsääntöisesti vain vedystä ja hiilimonoksidista eikä sisällä käytännössä juuri lainkaan tervaa, metaania tai typpeä. [9, s. 11]

EF-kaasuttimia on kahta eri tyyppiä: SEF-kaasutin (slagging entrained flow gasifier) ja NSEF-kaasutin (non-slagging entrained flow gasifier). SEF-kaasuttimessa tuhkaa muodostavat komponentit sulavat kaasuttimessa reaktorin seinille ja muodostavat neste-mäistä kuonaa, joka valuu reaktorin pohjalle. NSEF-kaasuttimissa seinät pidetään puh-taina kuona-aineista. Näistä SEF-kaasutin on tavallisemmin käytetty. [9, s. 11]



Kuva 8. EF-kaasutin. [9, s. 11]

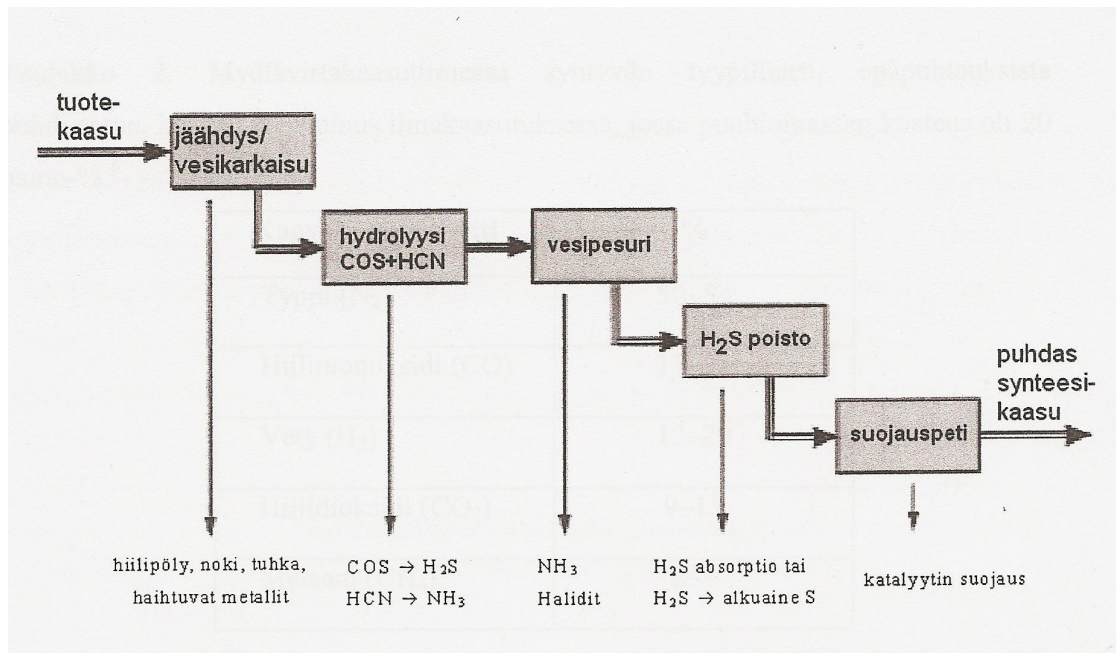
4.2 Tuotekaasun puhdistus

Matalan lämpötilan kaasutuksessa syntyvä tuotekaasu vaatii jatkokäsittelyä ja puhdistuksen, ennen kuin sitä voi hyödyntää Fischer-Tropsch-synteesissä. Kaasutuksen aikana tuotekaasuun muodostuu kaasutusilmasta tai lähtöaineesta peräisin olevia epäpuhtauksia, kuten partikkeleita, orgaanisia epäpuhtauksia, halideja, alkalimetalleja sekä rikki- ja typpiyhdisteitä. Fischer-Tropsch-synteesissä käytettävät katalyytit ovat erittäin herkkiä epäpuhtauksille ja saattavat deaktivoitua joutuessaan kosketuksiin epäpuhtauksien kanssa. Lisäksi nämä aineet ovat ympäristölle haitallisia. Kuvassa 9 on esitetty tuotekaasun epäorgaanisten epäpuhtauksien poistomenetelmiä. [9, s. 14; 13]

Orgaaniset epäpuhtaudet poistetaan tuotekaasusta katalyyttisellä käsittelyllä, hajottamalla nämä yhdisteet korkeassa lämpötilassa hapen avulla tai pesulla orgaanisten liuottimien kanssa. Tällöin orgaaniset yhdisteet hajoavat vedyksi ja hiilimonoksidiksi, joita voidaan käyttää Fischer-Tropsch-synteesissä. Orgaanisia epäpuhtauksia ovat muun muassa tervayhdisteet sekä hiilivedyt, kuten metaani ja etyleeni. [9, s. 14]

Epäorgaanisia epäpuhtauksia ovat kaasutuksen yhteydessä syntyvät rikki- ja typpikaasut, halidit sekä alkalimetallit. Typpiyhdisteet ja halidit poistetaan tuotekaasusta vesipesulla. Rikkiyhdisteet poistetaan absorptiolla tai pelkistämällä rikki alkuainemetalliksi. [9, s. 15]

Partikkelit ovat peräisin tuhkaista tai reagoimattomasta hiilestä. Partikkelit poistetaan tuotekaasusta syklonien, suodatuksen tai kaasunpesun avulla. [9, s. 15]



Kuva 9. Teollisuudessa käytettyjä menetelmiä tuotekaasun epäorgaanisten epäpuhtauksien poistamiseksi. [9, s. 15]

4.3 Synteesikaasun koostumus

Puhdistettu synteesikaasu sisältää hiilimonoksidia ja vetyä. Matalan lämpötilan kaasutusprosessissa muodostunut, puhdistettu synteesikaasu sisältää lisäksi typpeä, hiilidioksidia sekä metaania (taulukko 5), yleensä runsaasti typpeä vety-hiilimonoksidiseoksen osuuden jäädessä alle 50 %. Korkean lämpötilan kaasutusprosessissa muodostuva synteesikaasu koostuu lähes yksinomaan vedystä ja hiilimonoksidista eikä sisällä juuri lainkaan typpeä, tervaa tai metaania. [9, s. 16]

Taulukko 5. Myötävirtakaasuttimessa matalan lämpötilan kaasutuksessa syntyneen puhdistetun tuotekaasun koostumus. Raaka-aineena puubiomassa, jonka kosteus 20 %. [9, s. 16]

| Kaasukomponentti | Pitoisuus (%) |
|-------------------------------|---------------|
| Typpi N ₂ | 50-54 |
| Hiilimonoksidi CO | 17-22 |
| Vety H ₂ | 12-20 |
| Hiilidioksidi CO ₂ | 9-15 |
| Metaani CH ₄ | 2-3 |

5 Fischer-Tropsch-laitteisto

Fischer-Tropsch-laitteisto voidaan jakaa kolmeen osaan: syöttöön, reaktoriin sekä tuotteiden erotukseen. [1, s. 508]

5.1 Syöttö

Teollisen mittakaavan Fischer-Tropsch-prosessissa synteesikaasu pumpataan erilliseen syöttösäiliöön, josta se johdetaan reaktoriin. Synteesikaasu syötetään siten, että olosuhteet reaktorissa säilyvät vakioina. [10, s. 13]

Laboratoriomittakaavan laitteistossa synteesikaasun seoskoostumus voidaan määrittää Daltonin osapainelain mukaan [10, s. 13]:

$$p_{tot} = p_1 + p_2 + \dots + p_n \quad (14)$$

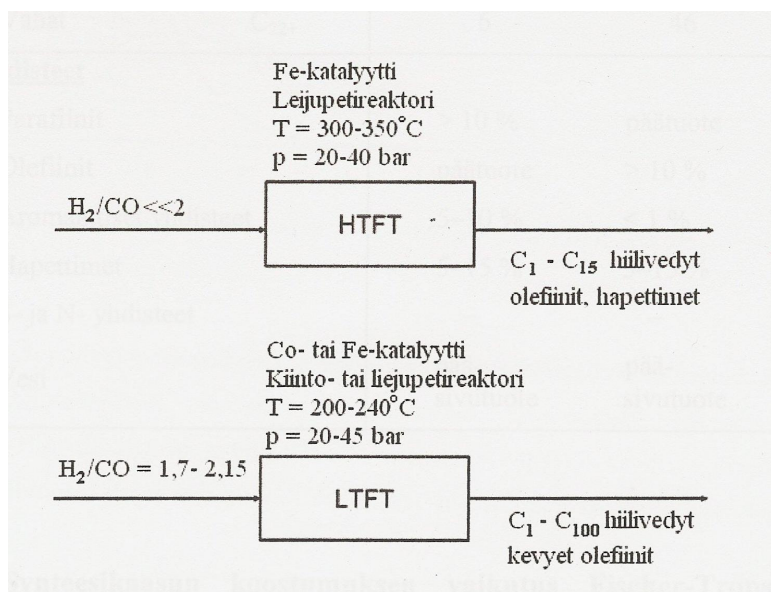
missä p_{tot} on seoskaasun kokonaispaine

p_1, p_2, \dots, p_n ovat kaasukomponenttien osapaineita

Teollisen mittakaavan tuotannossa synteesikaasun koostumus voidaan määrätä poltettavan aineen mukaan. Laboratoriomittakaavan laitteistossa synteesikaasuna voidaan käyttää valmista seoskaasua tai sekoittaa vety- ja hiilimonoksidista haluttu kaasuseos Daltonin osapainelakia noudattaen. [10, s. 13]

5.2 Fischer-Tropsch-reaktorit

Fischer-Tropsch-synteesi voidaan jakaa korkean lämpötilan (HTFT, High Temperature Fischer-Tropsch synthesis) sekä matalan lämpötilan (LTFT, Low Temperature Fischer-Tropsch synthesis) prosesseihin. Matalan lämpötilan prosessilla saadaan tuotettua pääsääntöisesti raskasta polttoainetta sekä vahoja. Korkean lämpötilan prosessilla tuotetaan kevyitä nestemäisiä polttoaineita, nestekaasua sekä sivutuotteena tyydyttymättömiä hiilivetyjä ja alkoholeja. Kuvassa 10 on esitetty korkean ja matalan lämpötilan Fischer-Tropsch-prosessit. [1, s. 505; 9, s. 38-39; 13]



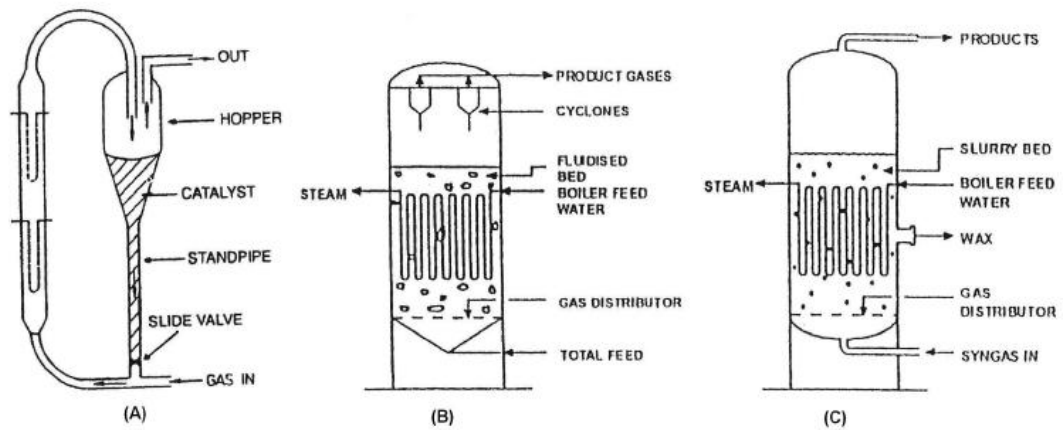
Kuva 10. Korkean ja matalan lämpötilan Fischer-Tropsch-prosessit. [9, s. 39]

Taulukossa 6 on esitetty keskimääräinen tuotejakauma matalan ja korkean lämpötilan prosesseissa.

Taulukko 6. Tuotejakauma korkean ja matalan lämpötilan reaktioissa. [9, s. 40]

| Hiilivedyt | HTFT | LTFT |
|---|--------------|--------------|
| - nestekaasu C ₃ -C ₄ | 30 | 10 |
| - bensiini C ₅ -C ₁₀ | 40 | 19 |
| - diesel C ₁₁ -C ₂₀ | 16 | 22 |
| - vahat C ₂₀ + | 6 | 46 |
| Yhdisteet | | |
| - tyydyttyneet hiilivedyt | yli 10 % | päätuote |
| - tyydyttymättömät hiilivedyt | päätuote | yli 10 % |
| - aromaattiset yhdisteet | 5-10 % | alle 1 % |
| - hapettimet | 5-15 % | 5-15 % |
| - rikki- ja typpiyhdisteet | - | - |
| - vesi | pääsivutuote | pääsivutuote |

Kuvassa 11 on esitetty Fischer-Tropsch-synteesissä käytettävien reaktoreiden toimintaperiaate.



Kuva 11. Fischer-Tropsch-reaktoreita, a) kiertävän fluidisoidun pedin reaktori (CFB), b) kiinteän fluidisoidun pedin reaktori (SAS), c) liejupetireaktori (SBC). [15]

5.2.1 Korkean lämpötilan reaktorit

Korkean lämpötilan (HTFT) reaktoreissa käyttölämpötila on noin 300-350 °C ja katalyyttina käytetään rautapohjaista katalyyttia. Korkean lämpötilan reaktio sopii erityisesti kevyiden polttoaineiden (hiililuku C_5 - C_{12}) sekä olefiinien, joiden hiililuku on C_2 - C_4 , tuottamiseen (taulukko 6). [1, s. 505; 9, s. 38; 15]

Kobolttipohjainen katalyytti ei sovellu käytettäväksi korkean lämpötilan prosessissa, sillä korkeassa lämpötilassa kobolttipohjainen katalyytti muodostaa lähinnä metaania. [1, s. 505]

Korkean lämpötilan reaktoreita on kahta eri tyyppiä: kiertävän fluidisoidun pedin (CFB) sekä kiinteän fluidisoidun pedin (SAS) reaktori. Taulukossa 7 on vertailtu korkean lämpötilan reaktoreiden etuja ja haittoja. [1, s. 505; 15]

Taulukko 7. Kiertävän sekä kiinteän fluidisoidun pedin reaktoreiden edut sekä haitat. [1, s. 509]

| Korkean lämpötilan Fischer-Tropsch-reaktorit (HTFT) | | |
|---|------------------------------|---|
| | Edut | Haitat |
| Kiertävä fluidisoitu peti (CFBR) | - suuri tuotantokapasiteetti | - katalyytin nopea deakti- voituminen |
| | | - alhainen selektiivisuus |
| | | pitkäketjuisiin hiilivetyihin |
| | | - tuotteen erotus synteesi- kaasusta tarvitaan |
| | | (sykloni) |
| Kiinteä fluidisoitu peti (SAS) | kts. edellä | kts. edellä |
| | | |

Kiertävän fluidisoidun pedin reaktori (CFB)

Kiertävän fluidisoidun pedin reaktori (CFB, circulating fluidized-bed reactor) (kuva 11a), josta yleisimmin käytetään nimitystä Sasol Synthol Reactor, on vanhin reaktorityyppistä. Sasol kehitti jo 1950-luvulla kyseisen reaktorityypin. Sasol käytti kierrätävän fluidisoidun pedin reaktoria omilla tehtaillaan vuosina 1955-1995, tuotantokapasiteetti oli 7500 barreliä/d. [1, s. 505; 6; 15]

Kiertävän fluidisoidun pedin käyttölämpötila on noin 340 °C, käyttöpaine 2,5 MPa ja kyseisessä reaktorityypissä käytetään rautakatalyyttia. Käytetty katalyytti on reaktorissa jauhemaisessa muodossa. Synteesikaasu johdetaan reaktoriin, jolloin se joutuu kosketuksiin katalyytin kanssa. Synteesikaasu ja katalyytti kiertävät yhdessä reaktorissa, jolloin hiilivetyjen muodostumista tapahtuu joka puolella reaktoria. Tuotteet erotetaan kaasuvirrasta johtamalla kaasu syklonin läpi, jolloin katalyyttipartikkelit erottuvat tuotteesta ja palaavat reaktoriin. Lämpö poistetaan reaktorin sisällä olevilla jäähdytysputkilla. [1, s. 505; 15]

Tämän reaktorityypin etuina ovat suuri tuotantokapasiteetti sekä prosessin helppo hallittavuus: reaktorin painetta voidaan säätää muuttamalla syötön ja ulostulon määrää, katalyyttia voidaan lisätä tai vähentää ajon aikana sekä lämmönsäätöominaisuudet ovat erinomaiset. [1, s. 509; 15]

Reaktorityypin heikkouksia ovat katalyytin lyhyt käyttöikä, suhteellisen korkea selektiivisyys metaaniin sekä reaktorin seinien kulumisen liikkuvien katalyyttipartikkeleiden takia. Lisäksi tarvitaan erotus synteesikaasulle ja tuotteelle. [1, s. 509; 10, s. 14; 15]

Kiinteän fluidisoidun pedin reaktori (SAS)

Kiinteän fluidisoidun pedin reaktori (SAS, Sasol Advanced Synthol) (kuva 11b) kehitettiin vuonna 1993 ja on käytössä Sasolin uusimmissa laitoksissa sekä eräissä öljynjalostamoissa. Tuotantokapasiteetti on suuri, jopa 20000 barreliä/d. [1; 6; 15]

Kiinteän fluidisoidun pedin reaktorin käyttölämpötila on noin 300 °C, käyttöpaine 2-4 MPa ja katalyyttinä käytetään rautapohjaista katalyyttia. Reaktorina toimii kolonni, jonka yläosassa on useita sykloneja tuotteen erotusta varten. Katalyytti sijoitetaan reaktorin pohjalle. Katalyytti on yleensä nestemäisessä muodossa. Synteesikaasu johdetaan reaktoriin sen pohjasta. Kaasu virtaa katalyytin läpi, missä synteesi tapahtuu ja tuotekaasu virtaa reaktorin yläosaan. Tuotekaasu johdetaan syklonien läpi, missä katalyytti-partikkelit erottuvat tuotteesta. [1, s. 506; 15]

Kiinteän fluidisoidun pedin reaktorityypissä etuina ovat suurempi tuotantokapasiteetti sekä alhaisemmat rakennuskustannukset verrattuna kiertävän fluidisoidun pedin reaktoriin. Reaktorilla on myös pidemmät huoltovälit verrattuna kiertävän fluidisoidun pedin reaktoriin, sillä reaktorissa ei ole liikkuvia partikkeleita. Reaktorin seinämiin kohdistuu vain hyvin pieni kulutus, kun käytetään alhaista kaasunvirtausnopeutta. Heikkoudet ovat katalyytin lyhyt käyttöikä, suhteellisen korkea selektiivisyys metaaniin sekä erotusmekanismin tarve syntyvälle tuotteelle. [1, s. 509; 10, s. 15]

5.2.2 Matalan lämpötilan reaktorit

Matalan lämpötilan (LTFT) reaktoreissa käyttölämpötila on alhainen, noin 200-240 °C ja synteesikaasun raaka-aineena käytetään lähinnä maakaasua. Reaktiossa syntyy lähinnä pitkäketjuisia tyydyttyneitä hiilivetyjä, kuten dieseliä, sekä vahoja (taulukko 6). [1, s. 506; 15]

Matalan lämpötilan reaktoreissa käytetään katalyyttinä lähinnä kobolttipohjaista katalyyttia. Myös rautakatalyyttia voidaan käyttää matalan lämpötilan reaktioissa. [1, s. 506; 15]

Matalan lämpötilan reaktoreita on kahta eri tyyppiä: kiinteän pedin reaktori (TFBR) sekä liejupetireaktori (SBCR). Taulukossa 8 on vertailtu matalan lämpötilan reaktoreiden etuja ja haittoja. [1, s. 506; 15]

Taulukko 8. Matalan lämpötilan reaktoreiden edut ja haitat. [1, s. 509]

| Matalan lämpötilan Fischer-Tropsch-reaktorit (LTFT) | | |
|---|------------------------------|----------------------------|
| | Edut | Haitat |
| Kiinteä peti (TFBR) | - yksinkertainen malli | - huono lämmönjohtavuus |
| | - korkea selektiivisyys | - epähomogeeninen tuote |
| | nestemäisiin tuotteisiin | |
| Liejupeti (SBCR) | - suuri tuotantokapasiteetti | - kiintoaine-neste-faasien |
| | - hyvä lämmönjohtavuus | erotus tarvitaan |
| | - yksinkertainen malli | - epäpuhtaudet inhibioivat |
| | - korkea selektiivisyys | katalyytin |
| | nestemäisiin tuotteisiin | |

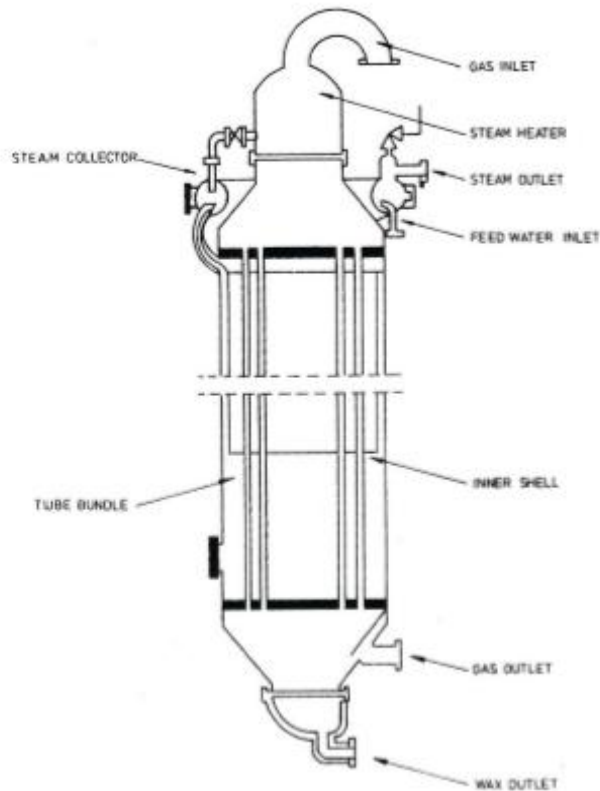
Kiinteän pedin reaktori (TFBR)

Kiinteän pedin reaktori (TFBR, Tubular Fixed Bed reactor) (kuva 12) on peräisin jo 1940-luvulta, jolloin Saksassa vastaavanlaisia reaktoreita käytettiin epäsuorassa hiilen nesteytysprosessissa. Nykyisin tätä tekniikkaa käyttää Shellin Gas to Liquids -laitos Bintulussa, Malesiassa. Kiinteän pedin reaktorilla hiilivetyjen tuotanto on keskimäärin $1,25 \cdot 10^5$ t/a. [1, s. 507; 6; 15]

Kiinteän pedin reaktori on pystysuuntainen säiliö ($h \approx 12$ m), jonka sisällä on useita metalliputkia (teollisuusmittakaavan reaktoreissa noin 10000 kpl), joiden sisään jauhemainen katalyytti pakataan. Näiden metalliputkien halkaisija on noin 3-5 cm. Synteesikaasu syötetään reaktorin yläosaan suurella nopeudella. Kaasu kulkeutuu reaktoriputkien ja katalyyttipatjojen läpi ja tuote saadaan reaktorin alaosasta. Reaktoria jäähdytetään putkien välissä kulkevan jäähdytysveden avulla. Käyttölämpötila on noin 230 °C ja –paine 4,5 MPa. [1, s. 507; 15]

Kiinteän pedin reaktorin etuja ovat prosessin yksinkertaisuus, tehokkuus, joustavuus ja edullisuus. Lisäksi selektiivisyys raskaampiin hiilivetyihin on suhteellisen suuri. [1, s. 509]

Kiinteän pedin reaktorin suurin heikkous on katalyytin partikkelikoko. Jos katalyytin partikkelikoko on liian pieni, aiheuttaa se paineen laskun reaktorissa. Jos katalyytin partikkelikoko on liian suuri, katalyytin aktiivisuus ja selektiivisyys laskevat. Katalyytin partikkelikoon olisi oltava riittävän pieni, jotta aktiivisuus ja selektiivisyys olisivat mahdollisimman korkeat, mutta tällöin reaktiopaineen säilyttäminen vaatii erillisiä toimenpiteitä. Lisäksi lämpötilan hallinta kiinteän pedin reaktorissa on hankalaa. Kiinteän pedin reaktori on rakentamiskustannuksiltaan kallis sekä sen huollettavuus on hankalaa. [1, s. 506, 509; 9, s. 36; 10, s. 16; 15]



Kuva 12. Kiinteän pedin reaktori (TFBR). [15]

Liejupetireaktori (SBCR)

Liejupetireaktori (SBCR, Slurry Bubble Column reactor) (kuva 11c) on Sasolin 1980-luvulla kehittämä reaktorityyppi, jonka Sasol kaupallisti vuonna 1993. Monet muut yritykset, muun muassa ExxonMobil, RenTech, Syntroleum, StatOil ovat testanneet kyseistä reaktorityyppiä pilot- tai demomuodossa. Tämänhetkisillä liejupetireaktoreilla pystytään tuottamaan hiilivetyjä noin 10^5 t/a. [1, s. 507; 6; 15]

Liejupetireaktori on pystysuuntainen, putkimainen säiliö. Peti koostuu nestefaasista, jonka seassa on pääsääntöisesti katalyyttia sekä reaktiossa muodostuneita vahoja. Synteesikaasu syötetään reaktorin alaosasta, jolloin kaasu virtaa liejupedin läpi muodostaen kuplia, joissa varsinainen reaktio tapahtuu. Kevyet, kaasumaiset tuotteet sekä reagoimaton synteesikaasu poistuvat reaktorin yläosasta ja raskaammat, nestemäiset

tuotteet jäävät nestefaasiin, josta ne kerätään katalyyttien erottelun jälkeen talteen. Jäähdytysvesi kiertää putkissa reaktorin sisällä. [1, s. 507; 15]

Liejupetireaktorin etuja ovat tarkka paineen- ja lämpötilan säätö pienen painehäviön sekä erinomaisen lämmönjohtokyvyn ansiosta. Tehokkaan lämmönsiirron ja reaktorin yksinkertaisen rakenteen ansiosta liejupetireaktorin käyttökustannukset ovat noin 25 % ja laitteiston rakentamiskustannukset jopa 60 % kiinteän pedin reaktorin kustannuksia pienemmät. Lisäksi nestefaasin sekoittuvuus on hyvä, minkä ansiosta reaktion lämpötila-alue on laajempi ja korkeampia reaktiolämpötiloja voidaan käyttää ilman, että katalyytti deaktivoituu. [1, s. 509; 10, s. 17; 15]

Liejupetireaktorin huonoina puolina ovat vaatimukset katalyytin ja tuotteiden, erityisesti vahojen, jatkuvatoimiselle erotukselle. Jos liejupetiin joutuu epäpuhtauksia, katalyytti saattaa deaktivoitua ja sen regenerointi on monimutkainen prosessi. [1, s. 509; 9, s. 35; 15]

5.2.3 Laboratoriomittakaavan reaktorit

Laboratoriomittakaavan Fischer-Tropsch-synteesissä käytettyjä reaktoreita ovat mikrorakenteiset reaktorit tai kiinteän pedin reaktorit, joissa on yksi tai useampi reaktoriputki. [10, s. 18; 16]

Mikrorakenteinen reaktori (MSR)

Mikrorakenteinen reaktori (MSR, Micro-structured reactor) koostuu useista erittäin kaapeista ($d \approx 1$ mm) kanavista, joiden sisään erittäin hienorakeinen ($d = 8-15$ nm) katalyytti pakataan. Nämä kanavat kulkevat reaktorisäiliössä. Reaktorin lämmitykseen käytetään kuumaa öljyä, joka kiertää säiliössä kanavien välissä. [9, s. 37; 10, s. 18; 16]

Mikrorakenteisen reaktorin etuina ovat erittäin tarkka lämpötilan säätö, tehokas CO-konversio (yli 70 %) sekä suuri tuottavuus, joka on jopa 20-kertainen verrattuna laboratoriomittakaavan kiinteän pedin reaktoriin. Heikkoutena on laitteen hankala rakenne kokoonsa nähden. [9, s. 37; 10, s. 18; 16]

Kiinteän pedin reaktori (TFBR)

Laboratoriomittakaavan kiinteän pedin reaktorin (TFBR, Tubular fixed bed reactor) rakenne ja toimintaperiaate muistuttavat teollisen mittakaavan kiinteän pedin reaktoria. Laboratoriomittakaavan kiinteän pedin reaktori koostuu yhdestä tai useammasta putkesta ($d \approx 10$ mm), joiden sisään katalyytti pakataan. Reaktoria lämmitetään putkien ulkopuolelta esimerkiksi putkien ympärille rakennetulla uunilla. [10, s. 18; 16]

Laboratoriomittakaavan kiinteän pedin reaktoreiden etuna on rakenteen yksinkertaisuus sekä helppo huollettavuus. Haittana on epätarkkuus lämpötilan säätämisessä. [10, s. 18]

5.3 Tuotteiden erotus

Fischer-Tropsch-synteesissä muodostuu erimittaisia hiilivetyketjuja, jotka voidaan jakaa hiiliketjun pituuden mukaan seuraavasti [3, s. 163]:

- kevyet kaasumaiset tuotteet (CH_4 - C_4H_{10})
 - metaani (CH_4)
 - etaani (C_2H_6)
 - propaani (C_3H_8)
 - butaani (C_4H_{10})
- kevyet bensiinit (C_5H_{12} - $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$)
- kerosiini ja diesel ($\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ - $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$)
- vahat ($\text{C}_{23}\text{H}_{48}$ -)
 - kevyet vahat ($\text{C}_{23}\text{H}_{48}$ - $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$)
 - raskaat vahat ($\text{C}_{33}\text{H}_{68}$ -)

Tuotteiden erotus perustuu erimittaisten hiilivetyketjujen erilaiseen kiehumispisteeseen: kiehumispiste nousee hiilivetyketjun pituuden kasvaessa. Fischer-Tropsch-synteesissä muodostuville tuotteille käytetään yleensä kolmea kerääjää, joista yksi on vahoille (kuumakaappaus), yksi bensiinille ja dieselille (kylmäkaappaus) ja kolmas kevyille kaasumaisille tuotteille. Kuumakaappaus on yleensä reaktorin yhteydessä, ja siinä erottuvat kuumat, nestemäisessä muodossa olevat pitkäketjuiset vahat. Erottunut kaasumainen tuote jäädytetään, minkä ansiosta bensiini ja diesel tiivistyvät nestemäisiksi ja ne saadaan erotetuksi kylmäkaappauksesta. Jäljelle jää lyhytketjuisia hiilivetyjä sekä reagoimatonta synteesikaasua sisältävä kaasumainen tuote, joka johdetaan kaasunerottimeen, mistä synteesikaasu palautetaan syöttöön. [3, s. 163; 11]

Saatuja tuotteita voidaan jatkojalostaa muun muassa vetykrakkauksella, hydrauksella, isomeroinnilla, katalyyttisellä reformoinnilla tai alkaloimalla. [3, s. 163; 11]

5.4 Lämmönsäätely

Teollisen mittakaavan reaktoreissa kuuma synteesikaasu jäähdytetään haluttuun lämpötilaan reaktorin sisään rakennetulla jäähdytysvesikierrolla. Reaktorin tehokas jäähdytys on välttämätön, sillä reaktio on vahvasti eksotermisen ja reaktorin lämpötila nousee voimakkaasti prosessin aikana. [10, s. 19]

Laboratoriomittakaavan reaktoreissa reagoivan kaasun määrä on niin pieni, ettei erillistä reaktorin jäähdytysjärjestelmää tarvita. Kiinteän pedin reaktoria lämmitetään reaktoriputken ulkopuolelle rakennetun uunin avulla. Mikrorakenteisessa reaktorissa lämmitys tapahtuu kuumalla öljyllä, joka kiertää reaktorisäiliössä katalyyttia sisältävien kanavien välissä. [10, s. 19]

6 Tuotteet

6.1 Anderson-Schulz-Flory-tuotejakauma

Fischer-Tropsch-synteesissä muodostuu erimittaisia, suoraketjuisia, tyydyttyneitä hiilivetyjä, jotka voidaan jakaa hiiliketjun pituuden perusteella neljään eri ryhmään: kevyihin kaasumaisiin hiilivetyihin, petroliin, dieseliin sekä vahoihin. Taulukossa 9 on esitetty hiilivetyjen yleisnimitykset hiiliatomien lukumäärän mukaan. [3, s. 163; 9, s. 31]

Taulukko 9. Hiilivetyjen nimitys hiiliatomien lukumäärän perusteella. [9, s. 30]

| Hiililuku | | Nimitys | |
|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------|------------|
| C ₁ -C ₂ | | Synteettinen maakaasu | |
| C ₃ -C ₄ | | Nestekaasu | |
| C ₅ -C ₁₂ | | Bensiini/petroli | |
| | C ₅ -C ₇ | | kevyt |
| | C ₈ -C ₁₀ | | raskas |
| | C ₁₁ -C ₁₂ | | kerosiini |
| C ₁₂ -C ₂₀ | | Diesel | |
| C ₂₀ + | | Vahat | |
| | C ₂₁ -C ₃₀ | | pehmytvaha |
| | C ₃₁ -C ₆₀ | | kovavaha |

Fischer-Tropsch-synteesissä muodostuu alkaanien lisäksi myös pieniä määriä kevyitä, suoraketjuisia olefiineja sekä alkoholeja. [9, s. 31]

Prosessissa syntyvien tuotteiden jakauman teoreettiseksi määrittämiseksi käytetään Anderson-Schulz-Flory-mallia (ASF) [10, s. 21]:

$$\log \frac{W_n}{n} = n \log \alpha + \log \frac{(1 + \alpha)^2}{\alpha} \quad (15)$$

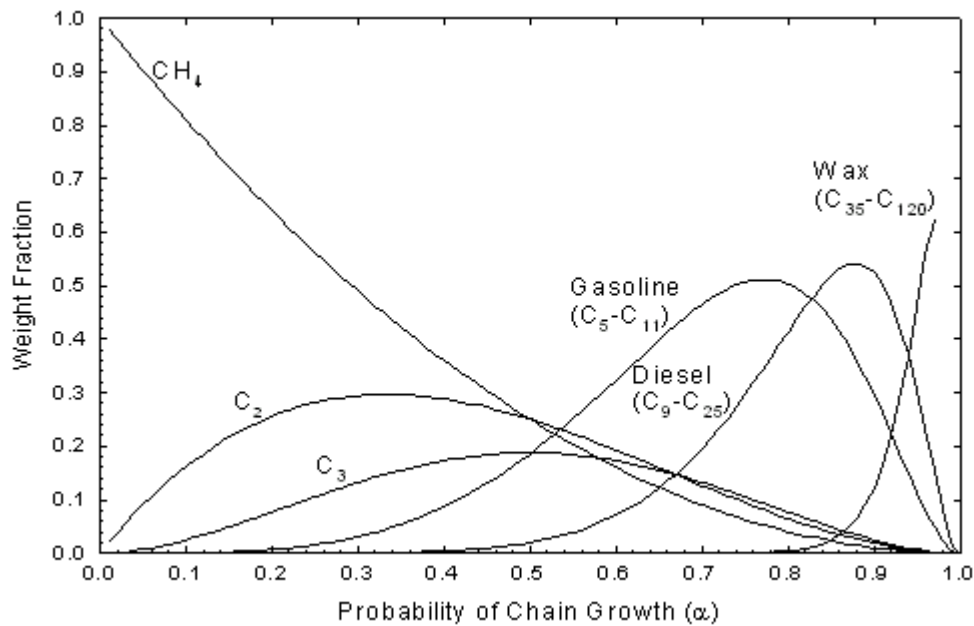
missä W_n on hiiliketjun massafraktio
 n on hiiliatomien lukumäärä
 α on hiiliketjun kasvun todennäköisyyskerroin

Hiiliketjun kasvun todennäköisyyskerroin α määritetään seuraavasti [3, s. 163]:

$$\alpha = \frac{k_p}{k_p + k_t} \quad (16)$$

missä k_p on reaktion etenemisnopeus
 k_t on reaktion päättymisnopeus

Kuvassa 13 on esitetty Anderson-Schulz-Flory-jakauma hiilivetyketjun kasvulle. Kun hiiliketjun kasvun todennäköisyyskerroin α on suuri, sisältää tuote raskaampia hiilivetyjä, ja kun α :n arvo on pieni, muodostuu lähinnä kevyitä hiilivetyjä. Koska α :n arvo on kullekin katalyytille ja tuotteelle ominainen, voidaan ASF-kuvaajan avulla, katalyyttia ja prosessin olosuhteita (lämpötila, paine, synteetikaasun koostumus) muuttamalla ohjata syntyvän tuotteen koostumusta haluttuun suuntaan. [7; 10, s. 22]



Kuva 13. Anderson-Schulz-Flory-jakauma hiilivetyketjujen kasvulle. [7]

Käytännössä esiintyy poikkeamia ideaalisen ASF-jakauman suhteen, erityisesti lyhyiden hiilivetyjen kohdalla. Esimerkiksi metaanin osuus on yleensä ennustettua suurempi, kun taas C₂-C₄-hiilivetyjen kohdalla osuus on pienempi. [10, s. 22]

6.2 Fischer-Tropsch-polttoaine

Fischer-Tropsch-prosessissa syntyy erittäin puhtaita erimittaisia, suoraketjuisia hiilivetyjä, pääsääntöisesti dieseliä sekä petroolia, mutta myös pieniä määriä pitkäketjuisia vahoja kemianteollisuuden tarpeisiin. [3, s. 163]

Taulukossa 10 on vertailtu Fischer-Tropsch-synteesillä valmistetun sekä tavallisen öljypohjaisen polttoaineen eroja. Verrattuna öljypohjaisiin polttoaineisiin Fischer-Tropsch-polttoaine on käytännössä lähes täysin rikitöntä sekä vapaa aromaattisista, tyydyttyneistä hiilivedyistä, mikäli raaka-aineena käytetty synteesikaasu on puhdistettu rikistä sekä pienhiukkasista ennen sen johtamista reaktoriin. Fischer-Tropsch-polttoaineella on korkea setaaniluku, noin 70-80. Korkean setaaniluvun ansiosta Fischer-Tropsch-polttoaine itsesyttyy moottorissa nopeammin, joten se kuormittaa moottoria vähemmän ja tällöin myös päästöjä syntyy vähemmän. Lisäksi Fischer-Tropsch-polttoaineen energiatiheys on 7 % suurempi kuin öljypohjaisella polttoaineella, minkä ansiosta polttoainetta kuluu saman energiamäärän tuottamiseksi 7 % vähemmän. [17]

Taulukko 10. Fischer-Tropsch- sekä öljypohjaisen polttoaineen keskinäinen vertailu. [17]

| | Fischer-Tropsch-polttoaine | Öljypohjainen polttoaine |
|----------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| Rikkipitoisuus | alle 1 ppm | 10-500 ppm |
| Aromaattisten hiilivetyjen osuus | alle 1 % | 10 % |
| Setaaniluku | 70-80 | 40-50 |
| Tiheys | 790 kg/m ³ | 845 kg/m ³ |

Fischer-Tropsch-polttoaine palaa puhtaammin kuin normaali öljypohjainen polttoaine (kuva 14). Yhdysvaltalainen, ympäristöystävälliseen energiaan keskittynyt RenTech on

vertaillut Fischer-Tropsch-polttoainetta sekä erittäin tiukan CARB-standardin täyttävää dieseliä (California Air Resources Board). [17]

RenTechin saamien tulosten mukaan Fischer-Tropsch-polttoainetta poltettaessa vapautui

- 31-45 % vähemmän palamattomia hiilivetyjä
- 20-33 % vähemmän hiilimonoksidia
- 9-20 % vähemmän typen oksideja
- 20-26 % vähemmän pienhiukkasia

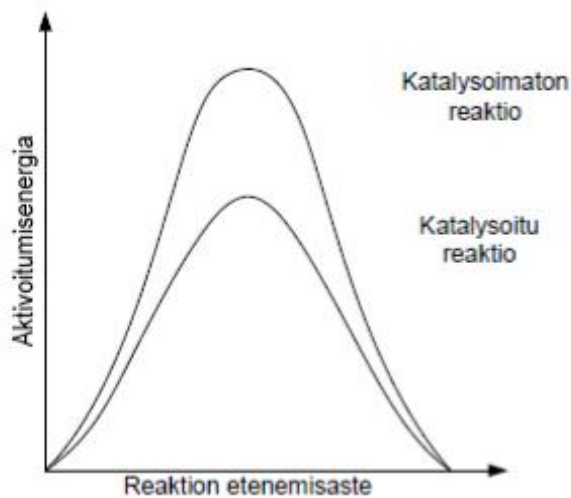
kuin poltettaessa CARB-standardin täyttävää dieseliä. [17]



Kuva 14. Vasemmalla oleva Fischer-Tropsch-polttoaine palaa puhtaammin kuin oikealla oleva, normaali öljypohjainen polttoaine. [17]

7 Katalyytit

Katalyytti on Fischer-Tropsch-synteesissä oleellinen asia prosessin onnistumisen kannalta. Katalyytin avulla alennetaan reaktion aktivoitumisenergiaa, jolloin haluttu reaktio voi tapahtua nopeammin (kuva 15). Katalysoimattomassa reaktiossa aktivoitumislämpötila voi olla jopa satoja asteita korkeampi. Katalyytti osallistuu reaktioon kulumatta kuitenkaan itse reaktiossa. [18]



Kuva 15. Katalyytin vaikutus aktivoitumisenergiaan. [18]

Hyvän katalyytin on oltava riittävän aktiivinen ja selektiivinen haluttuja tuotteita kohtaan, stabiili, käyttöiän tulisi olla pitkä sekä reaktiopinta-alan suuri. [19]

7.1 Katalyyttien rakenne

Fischer-Tropsch-synteesissä käytettävä katalyytti ei koskaan ole puhdasta metallia, vaan heterogeeninen kompleksiyhdiste, joka koostuu kolmesta eri osasta: aktiivisesta metallista, kantaja-aineesta sekä promoottorista. [19]

7.1.1 Aktiivinen metalli

Aktiivinen metalli on Fischer-Tropsch-synteesissä se aine, jonka pinnalla hiilivetyketjujen polymeroitumisreaktio tapahtuu. Aktiivinen metalli dispergoidaan kantaja-aineen huokosiin pieninä nanopartikkeleina. [19]

Fischer-Tropsch-synteesissä käytetään tavallisimmin aktiivisena metallina joko rautaa tai kobolttia. Nämä ovat riittävän aktiivisia sekä käytössä taloudellisia. Muita metalleja ovat nikkeli ja rutenium, joiden käyttö teollisuuden mittakaavassa ei ole taloudellisesti kannattavaa. [1, s. 500]

Taulukossa 11 on esitetty vertailu rauta- ja kobolttikatalyytin välillä.

Taulukko 11. Koboltti- ja rautapohjaisen katalyytin vertailua. [20]

| Vertailukohteet | Katalyytti | |
|--|---|--|
| | Co | Fe |
| Hinta | kallis | edullinen |
| Käyttöikä | vastustuskykyinen deaktivoitumiselle, pitkäikäinen | vähemmän vastustuskykyinen deaktivoitumiselle (muodostaa helposti rautakarbideja yms.) |
| Aktiivisuus pienissä pitoisuuksissa | korkea; syntyvällä vedellä vähemmän merkittävä vaikutus CO:n konversioon | matalampi; vedellä voimakas negatiivinen vaikutus CO:n konversioon |
| Tuottoaste suurissa pitoisuuksissa | | |
| Max. todennäköisyys ketjuttumiselle | 0,94 | 0,95 |
| Vesi-kaasu -vaihtoreaktio $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ | ei merkittävä; huomattava vasta konversion ollessa korkea | merkittävä |
| Max. rikkipitoisuus | < 0,1 ppm | < 0,2 ppm |
| Käyttöalue (lämpötila ja paine) | erittäin kapea; lämpötilalla ja paineella merkittävä vaikutus selektiivisyyteen | laaja; selektiivisyys metaanille kohtuullainen vielä 340 °C:ssa |
| H ₂ /CO-suhde | ≈ 2 | 0,5-2,5 |
| Kulumiskestävyys | hyvä | ei kovin hyvä |

Rautapohjainen katalyytti

Rautakatalyytit ovat edelleen suosittuja teollisuusmittakaavan käytössä. Rautakatalyytit soveltuvat erityisen hyvin kevyiden polttoaineiden (hiililuku C_5-C_{12}), alkoholien sekä kevyiden tyydyttymättömien hiilivetyjen valmistukseen. Rautakatalyytit soveltuvat parhaiten käytettäväksi korkean lämpötilan reaktioissa (HTFT), joissa lämpötila on 300-350 °C, mutta niitä voidaan käyttää myös matalan lämpötilan reaktioissa, (LTFT), joissa lämpötila on 200-240 °C. [1, s. 501]

Rautakatalyyttiä käytettäessä tapahtuu vesi-kaasu-vaihtoreaktio (WGS, Water to Gas Shift), jolloin reaktiossa vapautuva vesi reagoi vetykaasuksi (kaava 4). Vesi-kaasu-vaihtoreaktion ansiosta käytettävän synteetikaasun H_2/CO -suhteen tulisi olla alhainen, yleensä 0,5-1,3, eli tällöin hiilimonoksidin molaarinen kulutussuhde on yleensä vedyn vastaavaa suurempi. [1, s. 501]

Rautakatalyytti on edullinen ja sen herkkyys lämpötilojen vaihtelulle on huomattavasti kobolttikatalyyttiä alhaisempi, joten rautakatalyytti soveltuu käytettäväksi laajemmalle lämpötila-alueelle. Rautakatalyytti on herkkä rikille, mutta kestää kobolttikatalyyttiä paremmin pieniä rikki- ja rutiinipitoisuuksia (max. 0,2 ppm). Lisäksi korkeissa lämpötiloissa (yli 300 °C) selektiivisyys metaaniin on suhteellisen alhainen. [1, s. 501; 13; 20]

Rautakatalyytin heikkous on sen herkkyys vedelle, koska jo pieni määrä vettä voi inhiboida katalyytin. Lisäksi rautakatalyytin aktiivisuus ja selektiivisyys raskaampiin hiilivetyihin on koboltti- ja ruteniumkatalyyttejä huomattavasti alhaisempi. Rautakatalyytin taloudellisuutta alentaa sen lyhyt käyttöikä, joka voi lyhimmillään olla vain 8 viikkoa. Lisäksi rautakatalyytti tuottaa sivutuotteena jonkin verran tyydyttymättömiä hiilivetyjä, olefiineja. [1, s. 501; 13; 20]

Rautakatalyytti soveltuu käytettäväksi biomassasta valmistetulle synteetikaasulle sekä muille hiilestä tai hiilirikkaista orgaanisista yhdisteistä (bitumi, liuskeöljy, jalostamoiden tuottamat hiiliylimäärät) valmistetuille synteetikaasuille, joissa vetypitoisuus on alhainen. Rautakatalyyttiä käyttäviä synteesejä ovat tutkineet ja kehittäneet muun muassa Sasol Etelä-Afrikasta ja RenTech USA:sta. [10, s. 24]

Kobolttipohjainen katalyytti

Kobolttikatalyytit soveltuvat erityisen hyvin raskaampien nestemäisten polttoaineiden, kuten diesel (hiililuku $C_{12}-C_{20}$) sekä vahojen tuottamiseen (hiililuku C_{20+}). Koboltti reagoi tehokkaasti vety-yhdisteiden kanssa, joten kobolttipohjainen katalyytti tuottaa rautapohjaiseen katalyyttiin verrattuna vähemmän tyydyttymättömiä hiilivetyjä ja alkoholeja. Kobolttikatalyytit soveltuvat matalan lämpötilan reaktioihin (LTFT), joissa lämpötila on 200-240 °C ja paine 20-40 bar. [13; 20]

Kobolttikatalyyttia käytettäessä synteetikaasun H_2/CO -suhteen tulisi olla korkea, yleensä 2,0-2,3, eli vedyn molaarinen kulutussuhde on noin kaksinkertainen hiilimonoksidiin nähden. Tämä johtuu siitä, että vesi-kaasu-vaihtoreaktio on kobolttikatalyyttia käytettäessä vähäisempi eikä reaktiossa käytännössä muodostu juuri lainkaan vettä. [1, s. 501; 20]

Kobolttikatalyytit ovat tutkimusten mukaan jopa kolme kertaa aktiivisempia verrattuna rautakatalyytteihin ja niiden selektiivisyys raskaampiin hiilivetyihin on rautakatalyyttejä selvästi korkeampi. Niiden käyttöikä on pitkä, yleensä useita kuukausia, jopa vuosia. Rautakatalyytin käyttöikänsä verrattuna kobolttikatalyytin pidempi käyttöikä johtuu matalasta reaktiolämpötilasta. Vaikka kobolttikatalyytti saattaa inhibioitua veden läsnäollessa, on kobolttikatalyytti yleensä vastustuskykyinen reaktiossa syntyvälle vesimäärälle. Kobolttikatalyytti on rautakatalyyttia vahvemmin selektiivinen raskaammille hiilivedyille, erityisesti alhaisemmissa lämpötiloissa. [1, s. 500-501; 20]

Kobolttikatalyyttien heikkous on niiden erittäin kapea käyttölämpötila-alue. Lämpötilan noustessa yli 250 °C selektiivisyys metaaniin kasvaa merkittävästi. Kobolttikatalyytti on erittäin herkkä rikille, synteetikaasun rikkipitoisuuden ollessa 0,1 ppm saattaa katalyytti muuttua täysin käyttökelvottomaksi. Lisäksi koboltti on kallis, rautaa noin 1000 kertaa kalliimpi aine. [1, s. 501; 20]

Kobolttipohjaista katalyyttia käytettäessä synteetikaasun pääasiallinen raaka-aine on maakaasu. Shellin Gas to Liquids –prosessi Malesiassa valmistaa polttoainetta kobolttikatalyyttia käyttäen maakaasusta. Maakaasun hankalan kuljetettavuuden vuoksi tämäntyyppinen polttoaineiden valmistustapa kiinnostaa monia öljy-yhtiöitä, jotka tuotta-

vat maakaasua öljynporauksen yhteydessä. Kobolttikatalyytteja käyttäviä synteesejä ovat kehittäneet muun muassa Shell, Exxon, Conoco, Statoil, Williams ja The IFP (Institut Francais du Petrole). [10, s. 25]

Muut katalyytit

Muita Fischer-Tropsch-synteesiin mahdollisesti sopivia katalyytteja ovat nikkeli ja rutenium. Nämä eivät kuitenkaan ole taloudellisia, joten niiden käyttö on varsin marginaalista. [1, s. 500]

Nikkelikatalyytit eivät ole haluttuja pitkäketjuisten hiilivetyjen tuotannossa, koska ne tuottavat lähinnä metaania, varsinkin korkeammissa lämpötiloissa. Lisäksi korkeassa reaktiopaineessa nikkeli muodostaa hiilimonoksidin hiiliatomin kanssa helposti ei-toivottua nikkelikarbonyyliä, joka vaikuttaa tuotteen muodostumiseen rajoittavasti sekä hajottaa katalyyttia. [1, s. 500; 5]

Rutenium puolestaan on erittäin aktiivinen ja se on koboltin lisäksi parhaimpia katalyytteja. Lisäksi ruteniumkatalyytin käyttöikä on pitkä tehokkaan regeneroitumisominaisuuden ansiosta, eikä ruteniumpohjainen katalyytti vaadi erillistä promoottoria. Suhteellisen alhaisessa reaktiopaineessa (alle 10 MPa) ruteniumkatalyytit tuottavat lähinnä metaania. Kuitenkin alhaisessa lämpötilassa (noin 100 °C) ja korkeassa paineessa (100 MPa ja yli) ruteniumkatalyytin selektiivisyys on vahvasti raskaiden hiilivetyjen suuntaan. Ruteniumin käyttöä katalyyttina teollisuussmittakaavassa maailmanlaajuisesti rajoittavat sen erittäin korkea hinta (50000 kertaa rautaa ja 50 kertaa kobolttia kalliimpi aine) sekä rajallinen saanti. [1, s. 500; 5]

7.1.2 Kantaja-aine

Katalyyteissa käytettävät kantaja-aineet ovat huokoisia materiaaleja, joiden tärkein ominaisuus on tarjota katalyytille korkea ominaispinta-ala sekä mahdollistaa aktiivisen metallin tasainen jakautuminen. Kantaja-aineiden on lisäksi oltava mekaanisesti kestäviä ja stabiileja reaktio-olosuhteissa. Kantaja-aineina käytettävät materiaalit ovat tavallisesti rakeisia, pellettejä tai jauhemaisia, reaktorityypistä riippuen. Yleensä kantaja-aineina käytetään metallien oksideja, tavallisimmin käytettyjä ovat alumiinioksidi, piidioksidi tai titaanidioksidi. Myös synteettisiä zeoliitteja käytetään Fischer-Tropsch-synteesissä kantaja-aineena. [18]

Alumiinioksidi kantaja-aineena

Alumiinioksidi, Al_2O_3 , on ehkä tavallisimmin käytetty kantaja-aine edullisen hintansa, hyvien reaktio-ominaisuuksiensa ja hyvän saatavuutensa puolesta. Alumiinioksidilla on kohtuullisen suuri reaktiopinta-ala (yli $150 \text{ m}^2/\text{g}$), se on lämpöstabiili suurella lämpötila-alueella, kestää hyvin korroosiota sekä muodostaa mekaanisesti stabiileja partikkeleita. Alumiinioksidilla on esimerkiksi piidioksidiin verrattuna paremmat pinnan ominaisuudet. Alumiinioksidi sisältää huoneenlämmössä useita eri hydroksidiryhmiä, jotka vaikuttavat aktiivisen metallin adsorboitumiseen kantaja-aineen pinnalle. Tämän vuoksi alumiinioksidi tulisi lämpökäsitellä ennen aktiivisen metallin adsorboimista kantaja-aineen pintaan. [18]

Fischer-Tropsch-synteesissä käytetään kantaja-aineena yleisimmin γ -alumiinioksidia, koska sillä on laaja huokospinta-ala ja täten suurin adsorptiopinta-ala. [18]

Piidioksidi kantaja-aineena

Piidioksidilla, SiO_2 , on suuri reaktiopinta-ala, jopa $800 \text{ m}^2/\text{g}$. Piidioksidi ei kuitenkaan ole yhtä lämpöstabiili kuin alumiinioksidi, ja se on taipuvainen muodostamaan haihtuvia hydroksideja. Piidioksidista on vaikea muodostaa kiinteitä partikkeleita. Piidioksidin lisänä voidaan käyttää alumiinia parantamaan kantaja-aineen mekaanista ja lämpöstabiiliutta. Piidioksidi sopii käytettäväksi kantaja-aineena prosesseissa, joissa reaktiolämpötila on alle $300 \text{ }^\circ\text{C}$. [18]

Titaanidioksidi kantaja-aineena

Titaanidioksidia, TiO_2 , käytetään kantaja-aineena kobolttipohjaisille katalyyteille. Titaanidioksidilla on kaksi kidemuotoa, anataasi ja rutiili, joista rutiilia käytetään Fischer-Tropsch-synteesissä kantaja-aineena sen stabiilimman kidemuodon takia. [18]

Zeoliitit kantaja-aineena

Zeoliitit ovat alumiinisilikaatteja, joita esiintyy luonnossa mineraaleina, mutta niitä voidaan valmistaa myös synteettisesti. Luonnossa esiintyviä zeoliitteja on yli 50, ja teollisesti voidaan valmistaa vähintään saman verran uusia zeoliitteja. Zeoliitit ovat hyvin huokoisia materiaaleja. Ne ovat hyviä kantaja-aineita, koska ne on helppo aktivoida. Zeoliittisen kantaja-aineen pinnalle adsorboituu huoneenlämmössä hiukan vettä ja hiili-dioksidia, mutta ne saadaan helposti poistettua lämpökäsittelyllä. [18]

7.1.3 Promoottorit

Promoottoria voidaan lisätä katalyyttiin, jos halutaan parantaa katalyytin aktiivisuutta, selektiivisyyttä sekä käyttöikää. Yleensä promoottoria käytetään katalyytissa hyvin pieniä määriä (0,1-5 m-%). Promoottorit voidaan jakaa kahteen eri ryhmään: rakenteellisiin ja kemiallisiin promoottoreihin. [21]

Rakenteelliset promoottorit

Rakenteelliset promoottorit vaikuttavat katalyytin aktiivisuuteen joko suoraan tai kanta- ja-aineen kautta. Tällaisia promoottoreita ovat huokoiset, inertit materiaalit, joita käytetään lisäaineina parantamaan katalyyttisen faasin tasaista jakautumista (dispergoitumista) tai säilyttämään dispergoitunutta faasia reaktio-olosuhteissa. Rakenteellisina promoottoreina käytetään yleensä metallioksidea. [21]

Kobolttipohjaisille katalyyteille käytetään lähinnä rakenteellisia promoottoreita, mutta myös jalometalleja (platina, rutenium, renium). Jo erittäin pieni (0,3 m-%) lisäys mangaanioksidia, MnO , kobolttipohjaiseen katalyyttiin lisää merkittävästi selektiivisyyttä C_{5+} -hiilivetyihin alhaisessa reaktiopaineessa. [1, s. 501; 21]

Kemialliset promoottorit

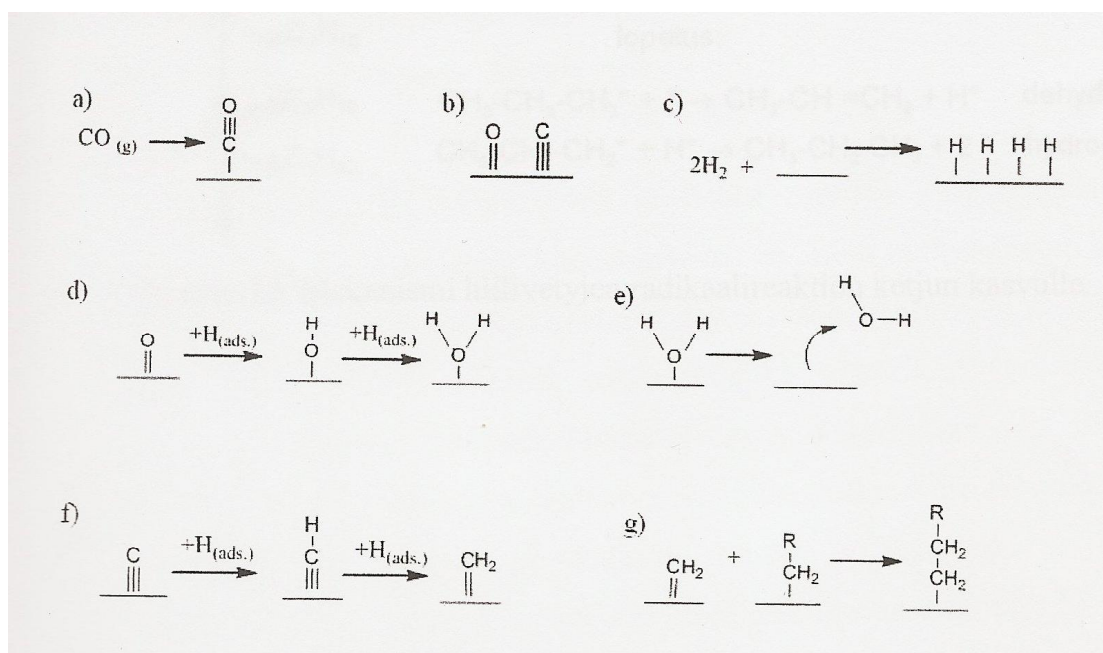
Kemialliset promoottorit puolestaan lisäävät katalyytin aktiivisuutta ja selektiivisyyttä. Kemiallisina promoottoreina käytetään tavallisesti alkali- tai maa-alkalimetalleja, niiden oksideja tai pieniä määriä jalometallia (esimerkiksi platina, rutenium). [21]

Rautapohjaisten katalyyttien selektiivisyyttä raskaampiin hiilivetyihin parannetaan lisäämällä katalyyttiin pieni määrä kemiallista promoottoria. Promoottorilisäys parantaa rautakatalyytin pinnan laatua, mikä myös lisää raskaampien hiilivetyjen tuottoa. Esimerkiksi kaliumoksidia, K_2O , käytetään korkean lämpötilan Fischer-Tropsch-synteesissä parantamaan hiilimonoksidin hajoamista ja täten selektiivisyys pitkäketjuisiin hiilivetyihin kasvaa merkittävästi. [1, s. 501; 7; 21]

7.2 Katalyyttien toiminta

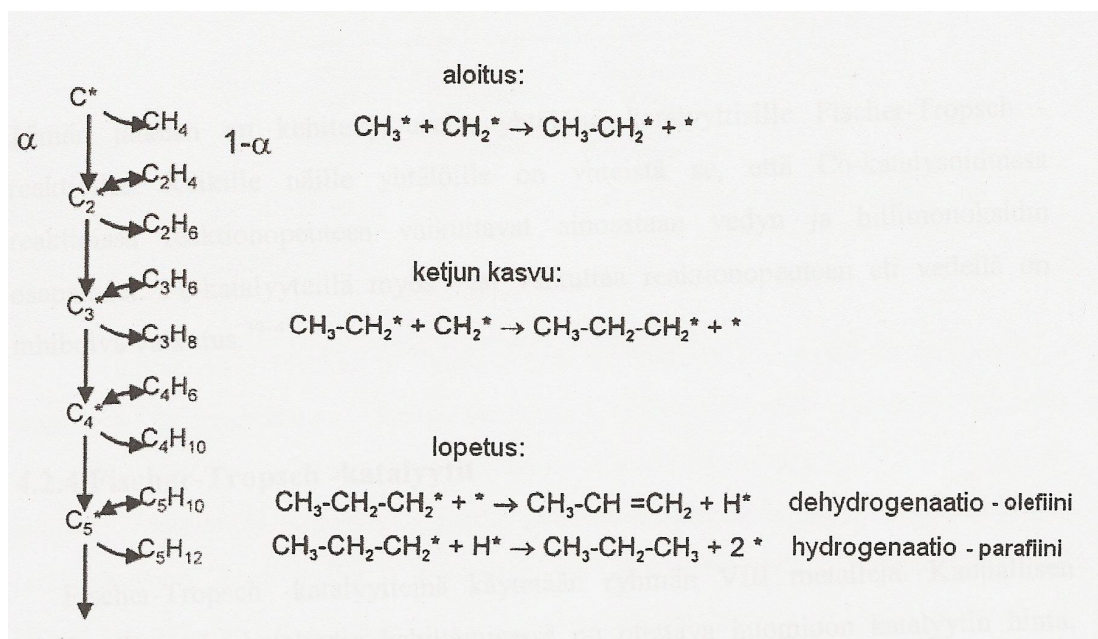
Hiilivetyjen valmistusreaktio Fischer-Tropsch-synteisiä käyttäen perustuu hiiliatomien polymeroitumiseen. Vety ja hiilimonoksidi adsorboituvat ja dissosioituvat katalyytin pinnalla muodostaakseen ketjun aloittajan, metyyliiradikaalin ($-\text{CH}_3$), metyleenimonomeerin ($-\text{CH}_2-$) sekä vettä. [7; 9, s. 26; 21]

Kuvassa 16 on esitetty katalyytin toimintaperiaate. Yhden CH_2 -ryhmän muodostumista varten hiilimonoksidi sekä kaksi vetymolekyyliä adsorboituvat katalyytin pinnalle. Samanaikaisesti tapahtuu hiilimonoksidin hiili-happi-sidoksen katkeaminen. Katalyytin pinnalle adsorboituneista kahdesta vetymolekyylistä toinen sitoutuu happiatomiin, jolloin muodostuu vesimolekyyli. Muodostunut vesimolekyyli desorptoituu katalyytin pinnalta ja poistuu reaktorista. Jäljelle jäänyt vetymolekyyli sitoutuu hiiliatomiin, jolloin muodostuu CH_2 -ryhmä. Reaktio on vahvasti eksoterminen ($\Delta H = -165 \text{ kJ/mol}$), joten hiiliatomien välisessä polymeroitusreaktiossa vapautuu aina lämpöä. [9, s. 26]



Kuva 16. Katalyyttien toimintaperiaate [9, s. 26].

Hiilivetyketjujen kasvu perustuu pintakarbidimekanismiin, jossa CH_2 -radikaali lisätään adsorboituun hiiliketjuun. Ketjun kasvu loppuu vedyn liittymisellä hiiliketjun päähän (hydrogenaatio) tai vetyradikaalin eliminoitumisella hiilivetyketjusta, jolloin muodostunut tyydyttymätön hiilivetyketju adsorboituu takaisin katalyytin pintaan (dehydrogenaatio). Hydrogenaatio on palautumaton reaktio. Sen sijaan dehydrogenaatiossa katalyytin pintaan adsorboitunut tyydyttymätön hiilivetyketju voi liittyä toiseen hiilivetyketjuun ja jatkaa ketjun kasvua. Kuvassa 17 on esitetty hiilivetyketjun kasvu- ja päättymisperiaate. [5; 7; 9, s. 27; 21]



Kuva 17. Hiilivetyketjun kasvu- ja päättymisperiaate. [9, s. 27]

Erityisesti pitkäketjuisilla tyydyttymättömillä hiilivedyillä on taipumus adsorboitua uudelleen katalyytin pintaan ja jatkaa hiilivetyketjun kasvua. Tällöin muodostuu pitkäketjuisia, tyydyttyneitä hiilivetyjä. [9, s. 27]

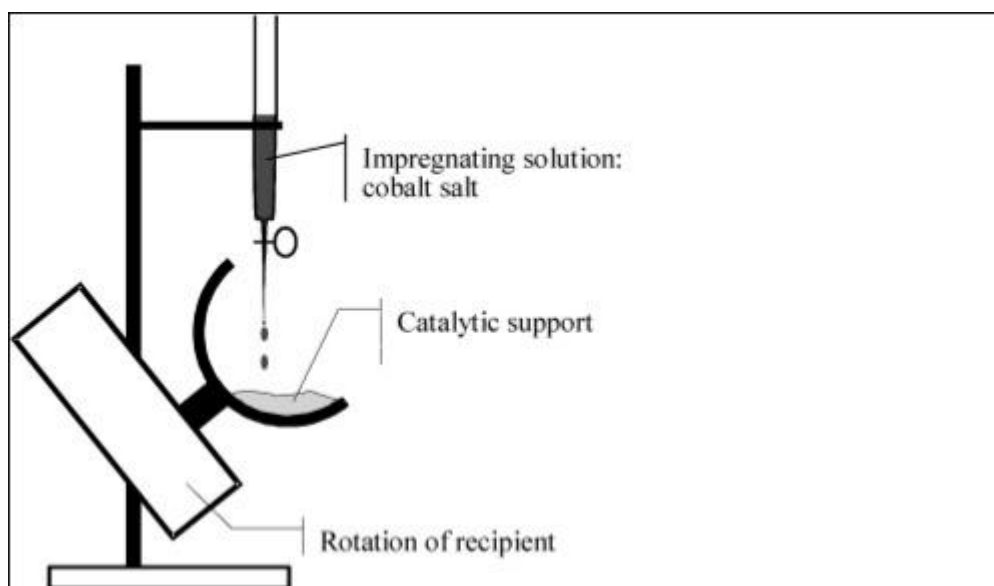
Hiilivetyketjujen kasvuun voidaan vaikuttaa muun muassa katalyytin koostumuksella, reaktiolämpötilalla sekä -paineella. [9, s. 27]

7.3 Katalyytin valmistus

Katalyytin valmistus sisältää seuraavat vaiheet: kantaja-aineen esikalsinointi, aktiivisen metallin (sekä promoottorin) adsorbointi kantaja-aineen pintaan, katalyytin pesu ja kuivaus, kalsinointi ja aktivointi. Tavallisin ja yksinkertaisin valmistusmenetelmä on märkäimpregnointi- eli kyllästysmenetelmä, jossa liuotettu metallisuola adsorboidaan kantaja-aineen pinnalle. [19; 20]

Aluksi kantaja-aine esikalsinoidaan tai kuivataan korkeassa lämpötilassa normaali-ilmanpaineessa, jotta kantaja-aineen pinnalla olevat epäpuhtaudet sekä hydroksidi-ionit saadaan haihdutettua kantaja-aineen pinnalta. Edellä mainitut yhdisteet vaikuttavat haitallisesti aktiivisen metallin adsorboitumiseen kantaja-aineen pintaan. Esikalsinointilämpötila riippuu käytettävästä kantaja-aineesta, mutta on yleensä 300-700 °C. [9, s. 54; 20]

Märkäimpregnoinnissa aktiivisen metallin lähteenä käytetään tavallisesti prekursorisuolaa, esimerkiksi nitraattia, joka liuotetaan ylimäärään liuotinta. Epäorgaanisille prekursorisuoloille käytetään liuottimena tavallisimmin ionivaihdettua vettä, orgaanisille suoloille esimerkiksi *n*-heksaania. Liuotettu prekursorisuola lisätään kantaja-aineen sekaan, jolloin prekursorisuolan sisältämät aktiiviset metalli-ionit adsorboituvat kantaja-aineen pinnalle ja huokosiin. Impregnointivaiheessa katalyyttia sekoitetaan jatkuvatoimisesti, jotta aktiivisen metallin adsorboitumien kantaja-aineen pintaan olisi mahdollisimman tehokasta ja syntyvä katalyytti koostumukseltaan mahdollisimman homogeeninen. Impregnointivaihe suoritetaan yleensä pyörivällä haihduttimella alipaineessa ja 60-90 °C:n lämpötilassa, jolloin liuotin haihtuu katalyytistä. Kuvassa 18 on esitetty kaaviokuva märkäimpregnoinnista. [9, s. 54; 20]



Kuva 18. Märkäimpregnointi. [20]

Impregnointivaiheen jälkeen katalyytti pestään esimerkiksi imusuodatuksella, jolloin aktiivisen metallin ioniylimäärät, prekursorisuolan jäänteet ja epäpuhtaudet saadaan poistettua katalyytistä. Pesun jälkeen katalyytti kuivataan ilmavirrassa normaali-ilmanpaineessa 80-150 °C:n lämpötilassa. [9, s. 54; 19; 20]

Pesu- ja kuivausvaiheen jälkeen katalyytti kalsinoidaan normaali-ilmanpaineessa ja 300-500 °C:n lämpötilassa, jotta saadaan aikaiseksi oksidimuodossa oleva katalyytti. Kalsinoinnin tarkoituksena on poistaa katalyytistä siihen kuulumattomia yhdisteitä, kuten hydroksidi-ioneja, nitraatteja, halogeeneja, rikkiyhdisteitä ja karbonaatteja, joita on joutunut katalyyttiin prekursorisuolasta. Nämä yhdisteet vaikuttavat katalyytin toimintaan haitallisesti ja saattavat jopa pilata katalyytin. Kalsinointilämpötila riippuu käytetystä kantaja-aineesta, aktiivisesta metallista sekä mahdollisesta promoottorista. [9, s. 54; 19; 20]

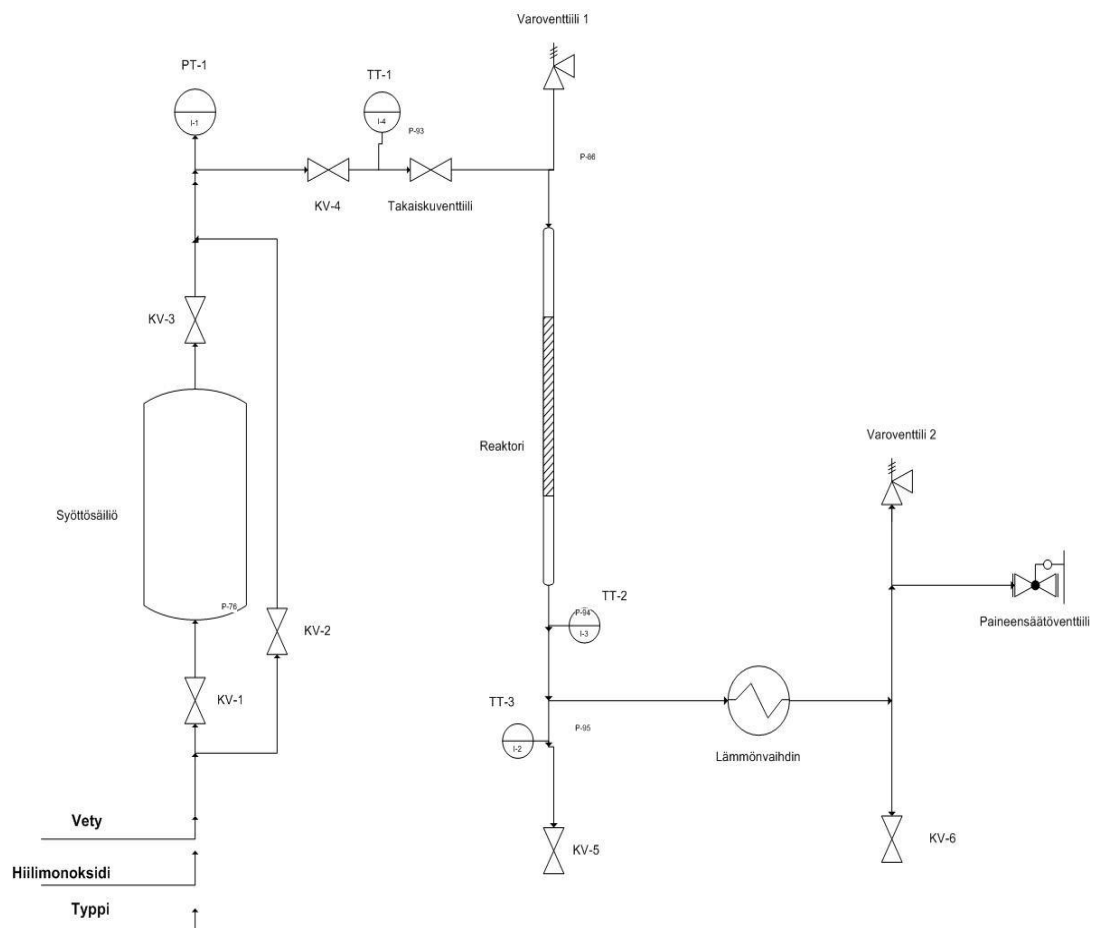
Ennen käyttöä katalyytti aktivoidaan pelkistämällä kaasuvirrassa sen sisältämät aktiiviset metalli-ionit alkuainemetalliksi. Aktivointi suoritetaan Fischer-Tropsch-reaktorissa yleensä vetykaasuvirrassa, mutta aktivoinnin voi suorittaa myös vetyä ja jalokaasua sopivassa suhteessa sisältävällä kaasuseoksella. Aktivointilämpötila riippuu käytetystä katalyytistä, mutta on yleensä 250-500 °C. Paine on yleensä normaali-ilmanpaine.

Lämmitys suoritetaan hitaasti, noin 1-5 °C/min, jottei aktiivinen metalli katalyytin pinnalla pääse sintrautumaan, jolloin katalyytti epähomogenoituu ja reaktiivinen pinta-ala pienenee, mistä johtuen katalyytin aktiivisuus laskee merkittävästi. [9, s. 54; 20]

8 Laitteiston suunnittelu ja rakentaminen

8.1 Työn tarkoitus

Tämän insinööritoimen tarkoituksena oli suunnitella ja toteuttaa parannukset Metropolia Ammattikorkeakoulun prosessitekniikan laboratorioon insinööritoimena rakennetulle laboratoriomittakaavan Fischer-Tropsch-laitteistolle (kuva 19). Tarkoituksena oli rakentaa tietyn budjetin rajoissa yksinkertainen ja toimiva laboratorio-oloihin tarkoitettu Fischer-Tropsch-laitteisto, jolla voidaan turvallisesti suorittaa synteettisen polttoaineen valmistusprosessi kobolttikatalyyttia käyttäen. Pää tavoitteena on siis saada helppokäyttöinen, käyttöturvallinen laite, jolla saadaan valmistettua synteettistä polttoainetta ja jonka jatkosuunnittelu eteenpäin on mahdollista.



Kuva 19. Fischer-Tropsch -laitteiston prosessikaavio lähtötilanteessa. [10, s. 34]

8.2 Lähtökohdat

Tämän insinööriyön perustana käytettiin kemiantekniikan opiskelija Esko Saikkosen Metropolia Ammattikorkeakoululle insinööriyönä suunnittelemaa ja rakentamaa laboratoriomittakaavan Fischer-Tropsch-laitteistoa. Laitteisto on sijoitettu Metropolia Ammattikorkeakoulun prosessitekniikan laboratorioon, huoneeseen VTY A141. Laitteistoon tehtävät parannukset on suunniteltu yhdessä työn ohjaajan, Johanna Kortesalmen, sekä ohjaavan opettajan, Pekka Lehtosen, kanssa.

Suunniteltu Fischer-Tropsch-laitteisto on laboratoriomittakaavan kiinteän pedin putkireaktori, jossa on yksi ruostumattomasta teräksestä valmistettu reaktoriputki (kuva 20). Laitteisto on suunniteltu käytettäväksi kobolttikatalyytille noin 200 °C lämpötilassa sekä 8 bar paineessa. Laitteiston rakenne on pyritty pitämään yksinkertaisena, jotta laitteistoa olisi mahdollista kehittää eteenpäin sekä prosessin hallinta ja laitteiston ylläpito olisi mahdollisimman helppoa.



Kuva 20. Laitteiston reaktoriputki, päissä helmiliittimet. [10, s. 19]

Putkiston koko on mitoitettu syntyvän tuotteen sekä laitteistossa virtaavan kaasun määrälle sopivaksi. Syötöstä reaktoriin menevän putkiosuuden ulkohalkaisijaksi on va-

littu 6 mm (seinämävahvuus 1 mm). Reaktoriin johdettava aine on kaasumaisessa muodossa. Reaktorin jälkeisen putkiosuuden ulkohalkaisijaksi on päätetty 10 mm (seinämävahvuus 1 mm). Poistoputken halkaisija on päätetty suuremmaksi, koska reaktorista poistuu sekä kaasumaisessa että nestemäisessä muodossa olevaa tuotetta, joten tuotteen tilavuus on laitteistoon syötettävän synteesikaasun tilavuutta suurempi. Putken halkaisijan tulee olla riittävän suuri, jottei mahdollinen muodostuva tuote tiivistyessään tuki putkea. Putkimateriaaliksi päätettiin valita ruostumaton teräs, sillä se on mekaanisesti riittävän stabiili materiaali paineistettuun reaktioon sekä kemiallisesti stabiili. Liittiminä laitteistossa käytettiin helmiliittimiä.

Resurssien- ja tilanpuutteen vuoksi synteesikaasu päätettiin valmistaa puhtaasta vedystä ja hiilimonoksidista eikä laitteiston yhteyteen rakennettu erillistä kaasutusprosessia. Laitteisto oli rakennettu panostomiseksi eli kaasu johdetaan erilliseen syöttösäiliöön ($V \approx 10$ l), jonne voidaan valmistaa halutunlainen kaasuseos Daltonin osapainelain mukaan (kaava 14). Syöttösäiliön avulla voidaan synteesikaasun koostumusta vaihdella katalyytin ja reaktioparametrien mukaan sekä tutkia synteesikaasun H_2/CO -suhteen vaikutusta tuotteen koostumukseen.

Varsinaista prosessia laitteistolla ei ollut ajettu, mutta laitteiston tiiveys oli testattu ajamalla laitteistoon typpikaasua. Laitteistosta löydettiin useita vuotokohtia, jotka aiheutuivat yhteensopimattomista liittimistä, joita oli hankittu eri valmistajilta. Osa vuotokohdista saatiin korjattua kiristämällä liittimiä, mutta laitteisto ei tiiveyden osalta ollut käyttöturvallinen. Lisäksi osa laitteistoon suunnitelluista ja tilatuista varolaitteista oli ajanpuutteen vuoksi jäänyt asentamatta. Näitä olivat varoventtiilit ja paineenalennusventtiili eli tässä työssä neulaventtiili. Ilman edellä mainittuja venttiileitä prosessia ei voi ajaa turvallisesti. Lisäksi kaasupullojen läheisyyteen oli suunniteltu vety- ja hiilimonoksidiantureiden hankkimista, mutta kyseisiä antureita ei kuitenkaan ehditty tilata ja asentaa. Kaasunpoistojärjestelmä oli myös vaillinainen ja vaati jatkokehitystä ja rakentamisen.

8.3 Laitteiston jatkokehitys

Laitteiston rakentaminen suoritettiin Metropolia Ammattikorkeakoulun materiaali- ja pintakäsittelytekniikan laboratoriomestari Leo Kuntun kanssa. Perustana laitteiston uudelleensuunnittelussa ja –rakentamisessa käytettiin Kokkolan yliopistokeskus Chydeniuksessa pro gradu –työnä vuosina 2009-2010 rakennettua Fischer-Tropsch-laitteistoa.

Uusitun laitteiston prosessikaavio sekä kuva on esitetty liitteessä 1.

8.3.1 Syöttö

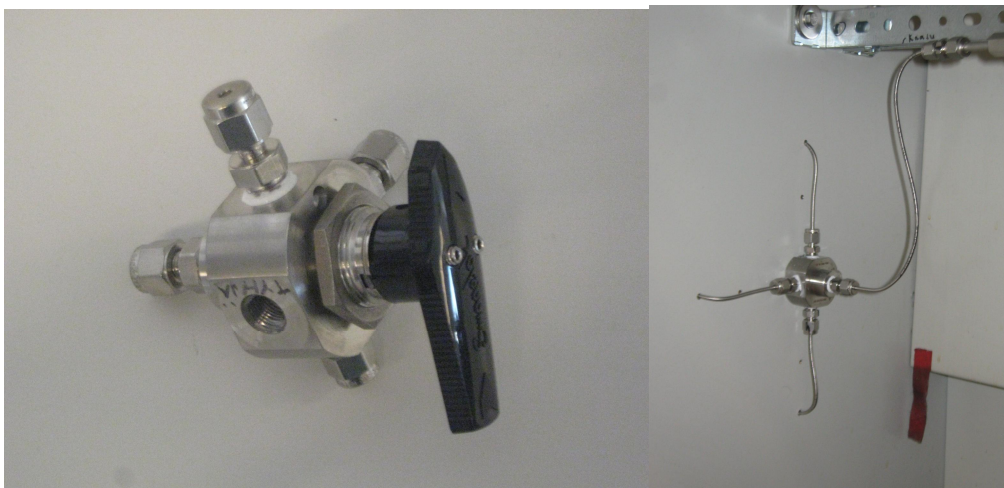
Kaasun syöttösäiliö ja säiliön ohitus poistettiin, sillä todettiin, ettei syöttösäiliö täytä sille asetettuja turvallisuusvaatimuksia synteesikaasun säilytyksen osalta. Lisäksi synteesikaasun tarkkaa kulutusta prosessin aikana ei tiedetä. Jos kulutus on suuri, laskee tällöin paine synteesikaasusäiliössä liikaa, millä on haitallinen vaikutus prosessin toimivuuteen sekä tuotteen laatuun. Syöttö rakennettiin siten, että kaasupullot yhdistettiin suoraan laitteistoon ja syöttöprosessi muutettiin panostoimisesta jatkuvatoimiseksi.

Kaasun syöttö uudelleenrakennettiin siten, että kaasupulloihin liitettävät 6 mm (seinämävahvuus 1 mm) polyetyleeniletkut korvattiin ruostumattomasta teräksestä valmistetusta 3 mm putkesta, joka on käyttöturvallinen paineistetussa prosessissa. Kaasunsyöttöputki yhdistettiin laitteistoon adapterilla, joka lisättiin syöttöputken päähän. Syötön yhteyteen hankittiin viisitieventtiili (kuva 21), jonka ansiosta voidaan helposti valita laitteistoon syötettävä kaasu. Tämä oli ajateltu siten, ettei kaasuputkea tarvitse irrottaa ja kiinnittää toiseen kaasupulloon vaihdettaessa laitteistoon syötettävää kaasua. Viisitieventtiili ruuvattiin vetokaapin seinään ja yhdistettiin laitteistoon 3 mm kaasuputkella (kuva 21). Vetokaapin seinään porattiin reiät kaasunsyöttöputkien vetämistä varten. Vetokaapin yhteyteen sijoitettiin synteesikaasu-, vety- sekä typpipullot. Viisitieventtiiliin kaasupullojen puoleisiin päihin vedettiin kaasunsyöttöputket kustakin kaasupullostaa (synteesi-, vety- ja typpikaasu). Yksi tiehyt tulpattiin. Viisitieventtiilillä pystyttiin syöt-

tämään laitteistoon vain yhtä kaasukomponenttia kerrallaan. Tämän takia päädyttiin tilaamaan synteesikaasu valmiina seoksena.

Kaasun syöttöä reaktoriin hallitaan yhdellä käsihanalla, joka on sijoitettu syöttöputken vaakasuoraan osioon. Käsiventtiilin perään on sijoitettu takaiskuventtiili, joka estää kaasun takaisinvirtauksen reaktorista takaisin syöttöön. Alun perin syöttösäiliön yhteyteen sijoitettu painemittari siirrettiin takaiskuventtiilin perään, reaktorin yhteyteen mittaamaan painetta laitteistossa.

Synteesikaasu tilattiin AGA:lta valmiina seoksena (70 % H_2 , 30 % CO , H_2/CO -suhde = 2,3). Synteesikaasun H_2/CO -suhde valittiin kirjallisuusarvojen perusteella siten, että se soveltuisi parhaiten kobolttikatalyytille käytettäväksi matalan lämpötilan reaktiossa sekä noin 10 bar paineessa, kun halutaan valmistaa pitkäketjuisempia nestemäisiä polttoaineita (hiililuku C_8 - C_{20}).



Kuva 21. Vasemmalla viisitieventtiili, jolla valitaan laitteistoon syötettävä kaasu. Oikealla viisitieventtiili asennettuna vetokaapin seinään, kuva on otettu vetokaapin sisäpuolelta. Kaasupul-loista vedetyt putket on liitetty viisitieventtiiliin ja venttiili on yhdellä putkella liitetty muuhun laitteistoon. Säätvipu sijaitsee vetokaapin ulkopuolella.

8.3.2 Reaktori

Reaktori koostuu yhdestä 50 cm pitkästä, ruostumattomasta teräksestä valmistetusta reaktoriputkesta ($d = 15$ mm, seinämävahvuus 1,5 mm), jonka sisään raemaisessa muodossa oleva katalyytti pakataan. Reaktoriputken mitat on valittu kirjallisuusarvoihin perustuen. Reaktoriputken sisään asennettiin kaksinkertainen, ruostumattomasta teräksestä valmistettu verkko (silmäkkö 1 mm), jotta katalyyttipatja pysyy paikoillaan reaktorissa. Verkko sijoitettiin putkeen siten, että verkko tuli uunin alaosassa käytettävän eristetulpan yläpuolelle. Tällöin katalyytti on uunin sisäpuolella koko reaktoriputken pituudelta, minkä ansiosta katalyytin koko tilavuus voidaan hyödyntää reaktiossa.

Reaktoriputki on sijoitettu uunin (Nabertherm B 180) sisään, joten lämpötilan säätö on helppoa. Laboratoriomittakaavan synteessissä erillistä reaktorin jäähdytysjärjestelmää ei tarvita, sillä reaktiossa käytettävän kaasun sekä muodostuvan tuotteen määrä on varsin pieni, joten eksotermisen reaktion pysyy hallittavissa. Reaktoriputki on kiinnitetty muuhun laitteistoon ylä- ja alapäästään helmiliittimillä.

Reaktoriputki kiinnitettiin muuhun laitteistoon viimeisenä katalyytin lisäyksen yhteydessä. Uunin molempiin päihin lisättiin keraamiset eristetulpat, jottei lämmitettäessä reaktoria lämpö pääse karkaamaan. Reaktoriputkea varten eristetulppiin tehtiin läpäisevät reiät. Lisäksi uunin yläpäähän tuleva eristetulppa halkaistiin, jotta reaktoriputki on mahdollista irrottaa katalyytin vaihtamista varten.

Ennen prosessin ajoa reaktoriputki täytettiin katalyyttirakeilla. Putki täytettiin eristetulpan rajapintaan asti, ei koko pituudelta. Tällöin katalyytti saatiin aktivoitua sekä hyödynnettyä prosessin aikana koko tilavuudeltaan.

8.3.3 Tuotteiden keräys

Fischer-Tropsch-synteesissä muodostuu erimittaisia hiilivetyketjuja, joiden erotus perustuu kiehumispisteen kasvuun hiilivetyketjun kasvaessa. Laitteistossa käytetään kah- ta eri tuotteen keräyspistettä: kuumakaappausta vahoille sekä kylmakaappausta nes- temäiselle polttoaineelle.

Kuumakaappaus on sijoitettu reaktorista poistuvan putkiosion perään. Kuumakaappa- ukseen erottuvat pitkäketjuiset vahat, jotka ovat nestemäisessä muodossa poistues- saan reaktorista. Kaasumainen tuote ohjataan lämmönvaihtimen läpi, missä diesel ja bensiini nesteytyvät. Diesel ja bensiini kerätään kylmakaappaukseen, joka on sijoitettu jäähdytyksen jälkeiseen putkiosioon. Kuuma- ja kylmakaappausta ohjataan käsiventtii- leillä, jotka on sijoitettu molempien putkiosuuksien päihin. Lopetettaessa prosessi kuu- ma- ja kylmakaappaukset hanat avataan ja muodostunut tuote kerätään talteen.

Lämmönvaihtimesta poistuva kaasumainen tuote sisältää lähinnä kevyitä, kaasumaisia hiilivetyjä (hiililuku C_1 - C_4) sekä pienen määrän reagoimatonta vetyä ja hiilimonoksidia. Tuotekaasun poistojärjestelmä suunniteltiin ja toteutettiin uudestaan, sillä poistojärjes- telmä oli jäänyt toteuttamatta alkuperäisestä suunnitelmasta ajanpuutteen vuoksi. Käyttöturvallisuuden kannalta paineenalennusventtiili laitteiston loppupäässä on aivan välttämätön. Paineenalennusventtiilinä käytettiin neulaventtiiliä, joka soveltuu erin- omaisesti pienen mittakaavan laitteistoihin käytettäessä pientä virtausnopeutta. Neula- venttiilillä hallittiin kaasun virtausnopeutta laitteistossa. Neulaventtiili kiinnitettiin veto- kaapin seinään, jotta sen käyttö olisi helppoa. Neulaventtiili yhdistettiin muuhun lait- teistoon 6 mm putkella. Putkiosuus liitettiin kolmitieliittimeen, joka oli sijoitettu kylmä- kaappauksen perään. Neulaventtiilin perään lisättiin manuaalinen, ilmalle kalibroitu virtausmittari, joka yhdistettiin 6 mm neopreeniletkulla (seinämävahvuus 1 mm) neula- venttiiliin. Poistokaasu virtaa virtausmittarin läpi, ja mittarin antaman lukeman avulla voidaan määrittää kaasun virtausnopeus laitteistossa ja neulaventtiilin avulla säädellä sitä. Virtausmittarista johdettiin neopreeniletku vetokaapin ilmastoinnin tuntumaan. Näin kaasumainen tuote poistuu vetokaapin ilmastoinnin kautta.

Koska työssä käytetään vaarallisia kaasuja, kaasun poistojärjestelmä rakennettiin veto- kaapin sisään.

Vetokaapin yläosaan hankittiin EX-hyväksytty puhallin reagoimattoman synteesikaasun ja tuotekaasujen johtamiseksi pois vetokaapista. EX-hyväksytty puhallin oli pakollinen, sillä työssä ollaan tekemisissä vaarallisten kaasujen kanssa. Turvallisuusmääräysten mukaisesti kaasuja ei voitu johtaa kiinteistön yleiseen ilmastointiin, vaan kaasulle rakennettiin erillinen poistojärjestelmä. Päädyttiin johtamaan prosessin aikana muodostuva kaasu ulos laboratoriotilasta ikkunan kautta, sillä tämä oli yksinkertaisin vaihtoehto. Puhaltimesta johdettiin kurkkutorviputki ($d = 200 \text{ mm}$), joka mitoitettiin siten, että putki saatiin asennettua laboratoriotilan kattoon, pois kulkuväylältä ja putken pää ulottui ikkunasta ulos. Putken pää asennettiin ikkunasta ulos ja kiinnitettiin rautalangoilla ikkunankarmiin mittausten ajaksi.

8.3.4 Laitteiston lämmitys ja jäähdytys

Reaktoria lämmitetään reaktoriputken ympärille rakennetulla uunilla. Tällöin lämpötilan säätö on helppoa ja lämpötila saadaan prosessin aikana säilymään stabiilina. Synteesikaasu syötetään noin 8 bar paineessa ja huoneenlämpötilassa laitteistoon. Reaktoria lämmitetään uunin avulla siten, että synteesikaasun katalyyttinen reagointi hiilivetyketjuiksi alkaa.

Kuumakaappauksen jälkeen kaasumainen tuote jäähdytetään lämmönvaihtimessa, jolloin diesel ja kevyt, nestemäinen polttoaine tiivistyvät. Jäähdytys tapahtuu kylmän veden avulla. Reaktorin jälkeinen, kuumakaappauksesta lähtevä putkiosio nousee jyrkästi jäähdyttimeen päin mentäessä. Jyrkän nousukulman tarkoituksena on estää vahamaisien tuotteiden ajautumista lämmönvaihtimeen, sillä vaha saattaa tiivistyä putkistoon ja aiheuttaa tukoksen. Lämmönvaihtimen asentoa päädyttiin muuttamaan alkuperäisestä siten, että lämmönvaihtimen kallistuskulma muutettiin loivasti alaviistoon kylmäkaappauksen suuntaan. Tämän ansiosta tiivistyvä nestemäinen tuote saadaan kertymään kylmäkaappaukseen eikä jää lämmönvaihtimeen tai virtaa takaisinpäin kuumakaappaukseen, johon on tarkoitus kerätä reaktiossa muodostuva vaha.

8.3.5 Laitteiston sijoitus

Laitteisto on sijoitettu laboratorion vetokaappiin ja synteesi suoritetaan vetokaapissa. Laitteiston sijoitus vetokaappiin on turvallisuuden kannalta välttämätöntä, sillä työssä käytetään vedyn ja hiilimonoksidin seosta, joka on räjähdysherkkää sekä ihmisen terveydelle vaarallista. Mahdollisen kaasuvuodon sattuessa synteesikaasu ohjautuu vetokaapin poistoimun välityksellä ulos, jolloin vaarallinen kaasuseos saadaan poistettua laboratoriotilasta vaaraa aiheuttamatta.

Käyttöturvallisuuden vuoksi laitteisto olisi pyrittävä pitämään täysin vakaana prosessin aikana. Laitteisto tuettiin vetokaapin seiniin asennetuilla metallitangoilla. Laitteiston kiinnityksessä käytettiin kiinnitystankoja ja –pantoja. Kaasunsyöttöputki tuettiin metallitankoon kahdella kiinnityspannalla, Lämmönvaihtimen ympärille asennettiin yksi kiinnityspanna ja lämmönvaihdin tuettiin kiinnitystangolla vetokaapin yläosaan sijoitetun metallitangon varaan. Tuotekaasun poistopäähän asennettiin pystysuoraan yksi metallitanko, johon kylmäkaappaukseen ja kaasumaisten tuotteiden poistoon tarkoitettu putkiosuus tuettiin kahden kiinnityspannan avulla.

8.3.6 Turvallisuus

Laitteistoon on hankittu 2 kpl varoventtiilejä (kuva 22), joiden painerajaksi asetettiin 15 bar. Varoventtiilit asennettiin reaktoriputken yhteydessä olevan putkiosion yläpäähän sekä kaasumaisten tuotteiden poistoon (liite 1). Varoventtiilit liitettiin varsinaiseen putkiosioon kolmipääliittimillä. Liittimien ja varoventtiilien väliin jouduttiin lisäämään noin 5 cm mittainen pätkä 6 mm putkea, sillä hankitut varoventtiilit osoittautuivat erimallisiksi alkuperäisiin suunnitelmiin nähden. Jos paine laitteistossa kasvaa liian suureksi, varoventtiilit laukeavat, jolloin ylimääräinen kaasu ohjautuu pois laitteesta sekä laitteiston paine palaa turvalliselle alueelle.



Kuva 22. Varoventtiilit.

Laitteisto sijoitettiin rakennusvaiheen sekä prosessin ajon ajaksi vetokaappiin. Prosessissa käytetään vetyä ja hiilimonoksidia sisältävää synteetikaasua. Vety muodostaa ilman hapen kanssa räjähdysriskin seoksen ja hiilimonoksidi on ihmisen terveydelle erittäin haitallista. Synteetissä käytettävät kaasumäärät ovat varsin pieniä, minkä ansiosta mahdollinen kaasuvuoto ohjautuu vetokaapin kaasunpoistojärjestelmään eikä kaasu pääse leviämään huonetilaan.

Kaasupullot sijoitettiin vetokaapin yhteyteen. Kaasupullojen läheisyyteen asennettiin vety- ja hiilimonoksidianturit sekä hälyttimet mahdollisen kaasuvuodon havaitsemiseksi huonetilassa. Kuvassa 23 on esitetty kaasupullojen sijoitus sekä hälyttimet kaasuvuotojen varalle.



Kuva 23. Yläkuvassa kaasupullojen sijoitus, vasemmalla synteesikaasu, keskellä vety ja oikealla tyyppi. Alakuvassa luokkatilaan asennetut vety- ja hiilimonoksidihälyttimet.

8.4 Tiiveyden testaus

Ennen katalyytin aktivointivaihetta laitteiston tiiveys testattiin typpikaasulla. Lisäksi typpikaasun johtamisella laitteistoon puhdistettiin laitteisto ilmasta, jottei aktivoinnin aikana laitteistoon johdettava vetykaasu muodosta laitteistoon jääneen ilman kanssa räjähtävää seosta ja aiheuta välitöntä vaaratilannetta.

Tiiveys testattiin siten, että suljettiin kuuma- ja kylmäkaappauksen hanat sekä neula-venttiili. Viisitieventtiilin asento säädettiin siten, että typpipullosta tuleva tiehyt on avoin. Tarkistettiin, että käsiventtiili syötön vaakatasossa olevassa putkessa oli avoin. Avattiin typpipullon hana ja säädettiin käyttöpaine arvoon 4-6 bar. Syötettiin laitteistoon kaasua ja annettiin laitteiston painemittarin lukeman tasoittua säädetyyn käyttöpaineen arvoon. Suihkutettiin kaikkiin liitoskohtiin saippualiuosta. Saippualiuos muodostaa vaahtoa niissä kohdissa, missä on vuotoja.

Toimenpide suoritettiin ennen jokaista katalyytin aktivointivaihetta, jotta varmistettiin laitteiston tiiveys sekä saatiin laitteistoon jäänyt ilma poistettua. Typpikaasu jätettiin yön yli laitteistoon. Tämän tarkoituksena oli varmistua, ettei laitteistossa ole pienintäkään vuotokohtaa, mikä olisi havaittu paineen alenemisella laitteistossa.

Koska painemittarin lukemassa ei tapahtunut muutosta eikä saippualiuosta käytettäessä vuotokohtia havaittu, laitteisto todettiin käyttöturvalliseksi ja katalyytin aktivointivaihe voitiin suorittaa.

9 Katalyytin valmistus

9.1 Työn tarkoitus

Tämän insinööritoiminnan tarkoituksena oli kirjallisuusarvojen perusteella löytää paras mahdollinen kantaja-aine kobolttikatalyytille sekä sopiva kobolttipitoisuus, jotta tuotteen saanto sovitussa olosuhteissa olisi mahdollisimman hyvä sekä tuotteen selektiivisyys olisi vahvasti raskaampien hiilivetyjen suuntaan. Lisäksi tarkoitus oli testata kobolttikatalyytin valmistusta käytännössä.

Katalyytin valmistusperiaatteissa ja -vaiheissa käytettiin pohjana Kokkolan yliopistokeskus Chydeniuksessa lopputyönä tehtyä Fischer-Tropsch-synteesin katalyyttitutkimusta. Tosin tässä insinööritoiminnassa ei katalyyttiin lisätty regenerointiainetta.

9.2 Käytetyt reagenssit

Katalyytin valmistuksessa käytettiin reagensseina γ -alumiinioksidia, Al_2O_3 , kidevedellistä kobolttinitraattia, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (taulukko 12) sekä ionivaihdettua vettä. Alumiinioksidi sekä kobolttinitraatti olivat Sigma-Aldrichin valmistamia.

Taulukko 12. Katalyytin valmistuksessa käytetty kantaja-aine sekä aktiivisen metallin lähde.

| Kantaja-aine | | | |
|-------------------------------|---|------------------------|-----------------|
| Nimike | Molekyylikaava | Molekyylipaino (g/mol) | Raekoko (mm) |
| γ -Alumiini(III)oksidi | Al_2O_3 | 101,96 | 3 |
| Aktiivinen metalli | | | |
| Nimike | Molekyylikaava | Molekyylipaino (g/mol) | Puhtausaste (%) |
| Koboltti(II)nitraatti | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ | 291,02 | 98 |

9.3 Katalyytin valmistus

Fischer-Tropsch-prosessin koeajoa varten päädyttiin valmistamaan kaksi erää katalyyttia, jotka sisälsivät 10 m-% ja 20 m-% kobolttia. Taulukossa 13 on esitetty alumiinioksidin ja kobolttinitraatin punnitusmäärät, laskennallinen koboltin määrä sekä koboltin todellinen pitoisuus katalyytissa.

Taulukko 13. Alumiinioksidin sekä kobolttinitraatin punnitut määrät sekä katalyytin laskennallinen Co-pitoisuus.

| | $m(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (g) | $m(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ (g) | $m(\text{Co})$ (g) | m-% Co (tod.) (%) |
|-------------------|---------------------------------------|---|---------------------------|----------------------|
| 10 m-% Co (teor.) | 62,3299 | 34,1809 | 6,9215 | 11,1045 |
| 20 m-% Co (teor.) | 30,0617 | 37,4607 | 7,5856 | 25,2334 |
| | | | | |
| | | | | |
| | $M(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (g/mol) | $M(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ (g/mol) | $M(\text{Co})$ (g/mol) | |
| | 101,96 | 291,02 | 58,93 | |

Saatujen tulosten perusteella valmistetun katalyyttierien todelliset kobolttipitoisuudet olivat 11,1 m-% ja 25,2 %.

Aluksi punnittiin posliiniupokkaassa tarvittavan alumiinioksidin (kuva 24) määrä. Väriltään alumiinioksidirakeet olivat valkoisia. Punnitustulosten perusteella laskettiin katalyytin valmistukseen tarvittavan kobolttinitraatin (kuva 24) määrä kunkin katalyyttierän pitoisuuden perusteella. Tämän jälkeen siirrettiin upokas hehkutusuuniin, jossa alumiinioksidia kalsinoitiin 600 °C:n lämpötilassa neljän tunnin ajan. Kalsinointivaihe suoritettiin Naber-muhveliuunilla (kuva 24).



Kuva 24. Ylärivissä katalyytin valmistuksessa käytetyt reagenssit, vasemmalla kobolttinitraatti, oikealla alumiinioksidi. Alarivissä Naber-muhveliuuni, jolla kalsinointi suoritettiin.

Kalsinointivaiheen jälkeen alumiinioksidin annettiin jäähtyä huoneenlämmössä. Punnittiin tarvittava määrä punertavaa kobolttinitraattia (kuva 24) ja liuotettiin se pieneen määrään tislattua vettä siten, että kobolttinitraatti liukeni vesimäärään täysin. Koska koboltti oli vesiliuoksessa kahdenarvoisena ionina, vesiliuos muuttui voimakkaan punaiseksi, lähes verenväriseksi.

Katalyytin valmistus suoritettiin märkäimpregnointina, eli kantaja-aineena toimivat alumiinioksidirakeet sekä veteen liuotettu, ionimuodossa oleva koboltti, sekoitettiin ja

annettiin niiden reagoida keskenään. Koboltti-ionit absorboituivat alumiinioksidirakeiden huokosiin sekä pinnalle. Märkäimpregnointi suoritettiin Büchi 461 –vapuraattorilla (kuva 25). Katalyytin annettiin impregnoitua 90 °C:n lämpötilassa, -1 bar alipaineessa pyörimisnopeuden ollessa keski-suuri. Impregnointia jatkettiin, kunnes vesylimäärä oli haihtunut seoksesta. Impregnointivaiheen jälkeen katalyytti siirrettiin pieneen dekantterilasiin ja laitettiin lämpökaappiin kuivumaan 105 °C:n lämpötilaan yön yli. Dekantterilasin päälle laitettiin kellolasi suojaamaan katalyyttia lämpökaapin mahdollisilta epäpuhtauksilta.



Kuva 25. Büchi 461 –vapuraattori, jolla märkäimpregnointivaihe suoritettiin.

Kuivausvaiheen jälkeen, seuraavana päivänä, katalyytti pestiin rakeiden pinnalla olevan koboltti-ioniylimäärän, prekursorisuolan sisältämien nitraatti-ionien sekä mahdollisten epäpuhtauksien poistamiseksi. Pesuvaihe suoritettiin imusuodatuksen avulla. Pesu suoritettiin siten, että katalyyttia huuhdeltiin pienellä määrällä tislattua vettä ja annettiin veden imeytyä Büchner-supplon läpi pesupulloon. Toistettiin huuhtelu muutaman ker-

ran. Pesun jälkeen katalyytti laitettiin posliiniupokkaaseen ja siirrettiin uudelleen lämpökaappiin kuivumaan 105 °C:n lämpötilaan. Kuvassa 26 on esitetty työssä käytetty imusuodatuslaitteisto.



Kuva 26. Katalyytin pesussa käytetty imusuodatuslaitteisto.

Toisen kuivausvaiheen jälkeen katalyytti siirrettiin hehkutusuuniin ja kalsinoitiin 500 °C:n lämpötilassa neljän tunnin ajan. Huomattiin, että katalyytin väri oli kalsinoinnin aikana muuttunut vaalean aniliininpunaisesta lähes mustaksi. Tämä aiheutuu koboltti-ionien muuttumisesta koboltti(II)oksidiksi, CoO . Kuvassa 27 on kuvia katalyytistä eri työvaiheiden aikana.



Kuva 27. Katalyytti työvaiheiden aikana. Ylärivissä vasemmalla katalyytti impregnointivaiheen aikana, oikealla katalyytti pesun ja kuivauksen jälkeen. Alarivissä vasemmalla käyttövalmis katalyytti kalsinointivaiheen jälkeen, oikealla puhdas kantaja-aine, γ -alumiinioksidirakeita.

Taulukossa 14 on esitetty katalyytin valmistuksessa käytetyt parametrit.

Taulukko 14. Katalyytin valmistuksen parametrit.

| | Katalyytti 1 | Katalyytti 2 |
|-----------------------------------|--------------|--------------|
| Kobolttipitoisuus | | |
| - teoreettinen (m-% Co) | 10 | 20 |
| - laskennallinen (m-% Co) | 11,1 | 25,2 |
| Esikalsinointi (kantaja-aineelle) | | |
| - lämpötila (°C) | 600 | 600 |
| - paine (bar) | 1 | 1 |
| - aika (h) | 4 | 4 |
| Impregnointivaihe | | |
| - lämpötila (°C) | 90 | 90 |
| - paine (bar) | -1 | -1 |
| - sekoitusnopeus | keskinopeus | keskinopeus |
| - aika (h) | 0,25 | 6 |
| Kuivaus | | |
| - lämpötila (°C) | 105 | 105 |
| - paine (bar) | 1 | 1 |
| - aika (h) | 12 | 12 |
| Kalsinointi | | |
| - lämpötila (°C) | 500 | 500 |
| - paine (bar) | 1 | 1 |
| - aika (h) | 4 | 4 |

10 Fischer-Tropsch-prosessin ajo

10.1 Katalyytin aktivointi

Katalyytin aktivoinnilla tarkoitetaan katalyytin sisältämien, oksidimuodossa olevien aktiivisten metalli-ionien pelkistämistä metalliseksi alkuaineeksi, jolloin katalyytin aktiivisuus on riittävä aikaansaamaan hiilivetyketjujen polymeroitumisreaktion.

Vuorokautta ennen varsinaista aktivointia Fischer-Tropsch-laitteistoon ajettiin typpikaasua. Tämän tarkoituksena oli varmistaa laitteiston tiiveys sekä poistaa laitteistoon jäänyt ilma, jottei aktivointivaiheessa laitteistoon johdettava vetykaasu muodosta ilman hapen kanssa räjähtävää seosta, mikä saattaa aiheuttaa välittömän vaaratilanteen. Tiiveyden varmistamiseksi aktivointivaiheen aikana tarkistettiin laitteiston liitoskohdat kannettavalla vetykaasuhälyttimellä mahdollisten vuotokohtien havaitsemiseksi. Vuotokohtia ei tällä anturilla kuitenkaan havaittu.

Katalyytin aktivointi aloitettiin asettamalla tuotekaasun poistoputki laboratoriotilan ikkunasta ulos. Kiinnitettiin poistoputken pää ikkunankarmiin erillisillä rautalankatuilla ja suojattiin avonainen ikkuna suurella pahvinpalalla, jotteivät poistokaasut pääse laboratoriotilaan. Käynnistettiin puhallin. Varmistettiin, että syötön käsihana oli auki sekä kuuma- ja kylmäkaappauksen hanat kiinni. Säädettiin uunin haluttu lämmitysnopeus sekä loppulämpötila ja –lämmitysaika. Lisäksi säädettiin viisitieventtiilin asento siten, että laitteistoon voitiin johtaa vetykaasua. Avattiin vetypullon hana ja säädettiin haluttu käyttöpaine. Johdettiin laitteistoon vetyä ja samalla seurattiin painemittarin tasaantumista säädettyyn käyttöpaineeseen. Säädettiin vetykaasun virtausnopeutta laitteistossa neulaventtiilin avulla. Taulukossa 15 on esitetty aktivointivaiheen parametrit.

Taulukko 15. Aktivointivaiheen parametrit.

| | Koeajo 1 | Koeajo 2 | Koeajo 3 | Koeajo 4 |
|-------------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Kobolttipitoisuus (m-% Co) | 10 | 10 | 10 | 20 |
| Katalyytin aktivointi | | | | |
| - aktivointilämpötila (°C) | 350 | 350 | 350 | 350 |
| - aktivointipaine (bar) | 6 | 4 | 2 | 2 |
| - aktivointiaika (h) | 6 | 6 | 6 | 6 |
| - lämmönnousu (°C/min) | 3 | 3 | 3 | 3 |
| - vetykaasun virtausnopeus (ml/min) | 500 | 500 | 100 | 100 |

10.2 Prosessin ajo

Koeajot suoritettiin kobolttikatalyyttia käyttäen matalassa lämpötilassa (200-280 °C) paineen ollessa 9 bar. Taulukossa 16 on esitetty prosessin ajossa käytetyt parametrit.

Taulukko 16. Koeajossa käytetyt parametrit.

| | Koeajo 1 | Koeajo 2 | Koeajo 3 | Koeajo 4 |
|---|----------|----------|----------|----------|
| Kobolttipitoisuus (m-% Co) | 10 | 10 | 10 | 20 |
| Prosessin ajo | | | | |
| - ajolämpötila (°C) | 200 | 200 | 200-280 | 220-280 |
| - ajopaine (bar) | 9 | 9 | 9 | 9 |
| - ajoaika (h) | 0,75 | 5,5 | 6,5 | 7 |
| - lämmönnousu (°C/min) | - | 3 | 3 | 3 |
| - synteesikaasun virtausnopeus (ml/min) | 500 | 500 | 100 | 100 |

10.2.1 Ensimmäinen koeajo

Ensimmäinen testiajo suoritettiin 10 m-% kobolttikatalyyttia käyttäen. Poikkeuksena muihin koeajoihin ensimmäinen mittaus aloitettiin saman tien katalyytin aktivointivaiheen jälkeen. Lopetettiin vetykaasun syöttö laitteeseen ja suljettiin vetypullo. Lopetettiin reaktorin lämmittäminen ja säädettiin lämpötila 200 °C:seen. Annettiin lämpötilan laskea 350 °C:n aktivointilämpötilasta 200 °C:n lämpötilaan. Lämpötilan laskettua 200 °C:seen avattiin synteesikaasupullon venttiili ja säädettiin käyttöpaine. Avattiin viisitieventtiili synteesikaasun syötön kohdalta ja neulaventtiilin avulla säädettiin synteesikaasun virtausnopeudeksi laitteistossa 500 ml/min.

Prosessia ajettiin 200 °C:n lämpötilassa ja 9 baarin paineessa 45 min, minkä jälkeen prosessi jouduttiin keskeyttämään aikataulullisista syistä.

Ensimmäisessä koeajossa ei syntynyt tuotetta.

10.2.2 Toinen koeajo

Toinen koeajo suoritettiin 10 m-% kobolttikatalyytillä. Mittauksessa käytettiin samaa katalyyttia kuin ensimmäisessäkin koeajossa. Katalyytin aktivointivaihe oli suoritettu edellisenä päivänä, koska prosessia ei turvallisuussyistä voitu jättää päälle yön ajaksi ilman valvontaa. Laitteistoon oli jätetty vetykaasua yön yli, jotta katalyytti pysyisi paremmin aktiivisena.

Säädettiin lämpötilan nosto 3 °C:ksi/min. Avattiin synteesikaasupullon hana ja säädettiin käyttöpaine. Asetettiin viisitieventtiilin tiehyt avoimeksi synteesikaasulle. Neulaventtiilin avulla säädettiin synteesikaasun virtausnopeudeksi 500 ml/min. Lopuksi laitettiin jäähdytysvesikierto päälle.

Prosessia ajettiin 200 °C:n lämpötilassa ja 9 baarin paineessa 5,5 h. Tämän jälkeen prosessi keskeytettiin.

Toisessa koeajossa ei syntynyt tuotetta.

10.2.3 Kolmas koeajo

Kolmas koeajo suoritettiin 10 m-% kobolttikatalyytille. Koeajoa varten katalyytti vaihdettiin uuteen ja virtausmittari vaihdettiin pienemmälle kaasuvirtaukselle tarkoitettuun mittariin (kaasuvirtaus 0,1-0,9 l/min 20 °C ilma). Virtausmittarin vaihto suoritettiin siksi, jotta voitiin hallita pienempiä kaasuvirtauksia.

Katalyytin aktivointivaihe suoritettiin varsinaista ajoa edeltävänä päivänä, koska prosessia ei voitu ajaa turvallisuussyistä ilman valvontaa yön aikana. Laitteistoon oli jätetty vetykaasua yön yli.

Suoritettiin lämpötilan nosto hitaasti, 3 °C/min. Laitteistoon ajettiin vetykaasua virtausnopeudella 100 ml/min 2 bar paineessa siihen asti, kunnes lämpötila oli noussut 200 °C:een. Tällöin vetykaasun syöttö lopetettiin ja aloitettiin synteesikaasun syöttö. Synteesikaasun virtausnopeudeksi säädettiin 100 ml/min ja käyttöpaineeksi 9 bar.

Prosessia ajettiin 9 baarin paineessa 6,5 h. Reaktiolämpötilaa nostettiin vähitellen prosessin aikana ja prosessia ajettiin seuraavissa lämpötiloissa:

1. 200 °C:ssa 20 min
2. 210 °C:ssa 45 min
3. 220 °C:ssa 45 min
4. 225 °C:ssa 30 min
5. 230 °C:ssa 30 min
6. 235 °C:ssa 1 h
7. 250 °C:ssa 20 min
8. 260 °C:ssa 30 min
9. 270 °C:ssa 15 min
10. 275 °C:ssa 30 min
11. 280 °C:ssa 1 h

Kolmannessa koeajossa saatiin kuumakaappausputkesta nestemäistä tuotetta, lähinnä vettä, mutta myös erittäin pieni määrä hiilivetyjä. Saadun tuotteen kokonaistilavuus oli noin 10 ml. Kylmäkaappaukseen ei kertynyt tuotetta.

10.2.4 Neljäs koeajo

Neljäs koeajo suoritettiin 20 m-% kobolttikatalyytille. Katalyytti vaihdettiin uuteen, minkä jälkeen laitteistoon ajettiin typpikaasu aktivointia edeltävänä päivänä. Typpikaasu jätettiin laitteistoon yön yli.

Katalyytin aktivointivaihe suoritettiin varsinaista ajoa edeltävänä päivänä ja vetykaasu jätettiin laitteistoon yön ajaksi.

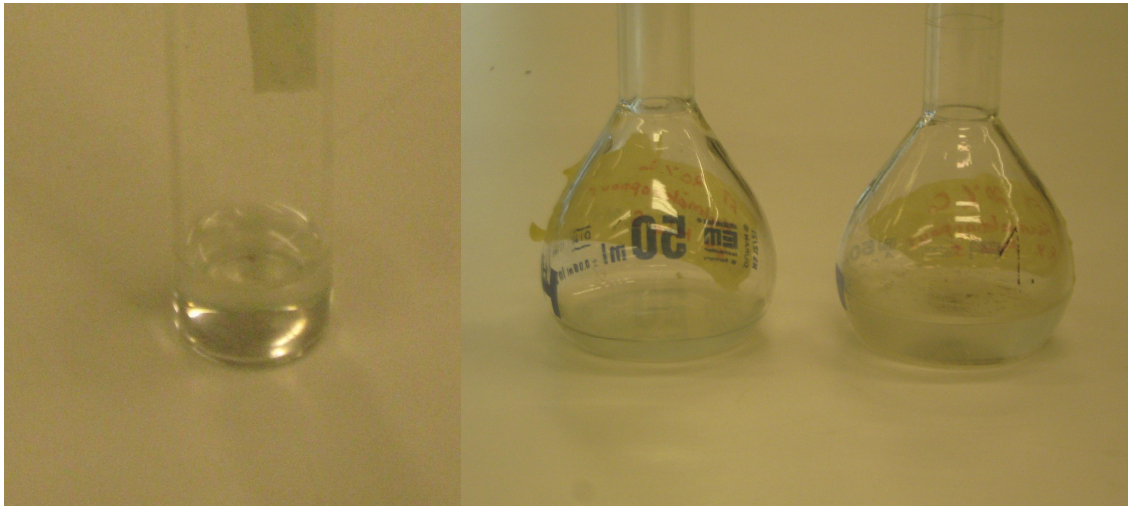
Säädettiin lämpötilan nostonopeudeksi 3 °C/min. Alkulämpötilaksi säädettiin 220 °C. Laitteistoon johdettiin vetykaasua 100 ml/min 2 bar paineessa siihen asti, kunnes lämpötila oli noussut n. 200 °C:een. Tällöin vetykaasun syöttö lopetettiin ja aloitettiin synteesikaasun syöttö. Synteesikaasun virtausnopeudeksi säädettiin 100 ml/min ja käyttöpaineksi 9 bar.

Prosessia ajettiin 9 baarin paineessa 7 h. Reaktiolämpötilaa nostettiin vähitellen prosessin aikana ja prosessia ajettiin seuraavissa lämpötiloissa:

1. 220 °C:ssa 45 min
2. 230 °C:ssa 45 min
3. 240 °C:ssa 1,5 h
4. 250 °C:ssa 45 min
5. 260 °C:ssa 45 min
6. 270 °C:ssa 45 min
7. 280 °C:ssa 30 min

Neljännessä koeajossa saatiin sekä kuuma- että kylmäkaappausputkesta pieni määrä nestemäistä tuotetta, lähinnä vettä, mutta myös erittäin pieni määrä hiilivetyjä. Tuotteen kokonaistilavuus oli noin 10 ml ja kuumakaappauksesta saadun tuotteen tilavuus oli noin 7 ml. Kylmäkaappauksesta saadun tuotteen määrä oli vähäisempi, noin 2-3 ml.

Kuvassa 28 on esitetty kolmannessa ja neljännessä koeajossa muodostunut tuote.



Kuva 28. Fischer-Tropsch-koeajossa syntynyttä tuotetta. Vasemmalla kolmannessa koeajossa syntynyt, näyte kuumakaappaukseen kertyneestä tuotteesta. Oikealla neljännessä koeajossa syntynyt kylmä- sekä kuumakaappaukseen kertynyt tuote.

10.3 Tuotteiden analysointi

Saaduista tuotteista analysoitiin vain nestemäinen, raskaampi tuote (hiililuku C_{5+}). Kaasumaisia tuotteita (hiililuku C_1 - C_4) ei pystytty analysoimaan käytössä olevilla laitteilla, vaan syntynyt tuotekaasu johdettiin ilmastoinnin kautta ulos. Tuotteelle suoritettiin analysointi infrapunaspektrometrillä, kaasukromatografilla sekä massaspektrometrillä.

Koska saatu tuote sisälsi vettä, tuote kuivattiin ja suodatettiin veden poistamiseksi. Tuotteesta otettiin korkilliseen koeputkeen noin puolet, lisättiin sekaan hiukan kiinteää natriumsulfaattia, Na_2SO_4 , suljettiin korkki ja sekoitettiin huolellisesti. Natriumsulfaattilisäyksen tarkoituksena oli kuivattaa tuotteesta vesi. Saadusta, kuivatusta tuotteesta suodatettiin natriumsulfaatti sekä mahdolliset epäpuhtaushiukkaset pois kaatamalla tuotetta 50 ml dekanterilasiin suodatinpaperilla vuoratun suppilon läpi. Suodatus tapahtui pienissä erissä, ja ennen uuden erän lisäystä tuotteen annettiin suodattua kokonaan.

10.3.1 Infrapunaspektrometri

Infrapunaspektrometrillä (FTIR, Fourier Transform Infrared spectroscopy) analysoitiin suodatettu, kuivattu tuote. Pasteur-pipetillä lisättiin pari pisaraa tuotetta infrapunaspektrometrin sinkki-seleeni-lasille ja ajettiin näyte. Tulostettiin saadut kuvaajat.

Analyysilaitteena käytettiin Thermo Nicolet 380 FT-IR –infrapunaspektrometriä (kuva 29).



Kuva 29. Thermo Nicolet 380 FT-IR –infrapunaspektrometri.

10.3.2 Kaasukromatografi

Kaasukromatografilla analysoitiin suodatettu ja kuivattu tuote. Näyte injektointiin analyysiaattoriin 10 μ l:n ruiskulla. Aluksi huuhdeltiin injektoriruisku tutkittavassa näytteessä, eli ruisku täytettiin tutkittavalla näytteellä ja tyhjennettiin 10 kertaa. Tämän jälkeen otettiin ruiskuun näytettä 1 μ l. Näyte injektointiin analyysiaattoriin ja samanaikaisesti käynnistettiin analyysi. Tulostettiin saatu kuvaaja.

Kaasukromatografian ajoparametrit:

- Injektoripesän alkulämpötila 80 °C
- Injektoripesän loppulämpötila 250 °C
- Lämmönnousu 15 °C/min

Analyysilaitteena käytettiin Hewlett Packard 5890 –kaasukromatografia (kuva 30).



Kuva 30. Hewlett Packard 5890 –kaasukromatografi.

10.3.3 Massaspektrometri

Massaspektrometrillä analysoitiin suodatettu ja kuivattu tuote. Analyysia varten otettiin tuotteesta 1 ml näyte. Vertailuliuksena analyysissa käytettiin dikloorimetaania, CH_2Cl_2 . Ajettiin näyte sekä dikloorimetaani ja tulostettiin saadut kuvaajat.

Analyysilaitteena käytettiin Hewlett Packard 6890 GC –massaspektrometriä, jossa Hewlett Packard 5973 –detektori (kuva 31).



Kuva 31. Hewlett Packard 6890 GC –massaspektrometri, jossa Hewlett Packard 5973 –detektori.

11 Fischer-Tropsch-koeajot

Analyysitulokset on esitetty liitteessä 2.

11.1 Ensimmäinen ja toinen koeajo

Ensimmäisessä ja toisessa koeajossa prosessi ei käynnistynyt lainkaan eikä tuotetta saatu.

11.2 Kolmas koeajo

Kolmannessa koeajossa kuumakaappauksesta saatiin pieni määrä (noin 5-10 ml) nestemäistä tuotetta, joka koostui kahdesta faasista, vedestä sekä orgaanisista hiilivedyistä. Lisäksi tuote sisälsi epäpuhtauspartikkeleita, jotka olivat todennäköisesti katalyytin hajoamistuotteita. Syntynyt tuote oli väriltään kirkasta, tuoksui voimakkaasti bensiinille sekä oli melko raskasliikkeistä.

FTIR-analyysin perusteella havaittiin voimakas, leveä piikki aaltoluvulla $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$. Tämä viittaa siihen, että tuote sisältää OH-ryhmiä. Lisäksi havaittiin piikki 1600 ja 2500 cm^{-1} :n kohdalla. Nämä viittaavat CH_2 -ryhmiin.

Kaasukromatografilla havaittiin piikit 7 ja 13 min kohdilla, mikä viittaa siihen, että tuote sisältää hyvin pieniä määriä pitkäketjuisia hiilivetyjä. Lisäksi kaasukromatografilla havaittiin erittäin suuri piikki 15 min kohdalla. Tämä viittaa orgaanisiin, pitkäketjuisiin rasvahappoihin.

Massaspektrometrillä ei saatu luotettavaa tulosta, sillä laite tunnisti vain kolonnin täyteaineesta eli adsorbentista tulevia orgaanisia yhdisteitä.

Tarkkaa tuotejakaumaa tai yksityiskohtaista tuotesisältöä ei saatu selvitettyä, mutta saatujen tulosten perusteella voidaan olettaa, että saatu tuote sisälsi pitkäketjuisia hii-

livetyjä, todennäköisesti vahoja, pienen määrän pitkäketjuisia alkoholeja sekä rasvahappoja.

11.3 Neljäs koeajo

Neljännessä koeajossa saatiin pieni määrä tuotetta sekä kuuma- että kylmäkaappauksesta. Kuumakaappauksesta saatiin noin 7 ml nestemäistä tuotetta, joka sisälsi vettä sekä orgaanisia hiilivetyjä. Kuumakaappauksesta saadussa tuotteessa oli erittäin mieto, aromaattinen tuoksu, se oli väriltään melko kirkasta sekä sisälsi epäpuhtauspartikkeleita, jotka ovat todennäköisesti peräisin katalyytista tai on katalyytin hajoamistuotteita. Kylmäkaappauksesta saatiin noin 2-3 ml tuotetta. Kylmäkaappauksesta saatu tuote oli väriltään erittäin sameaa, maitomaista ja hajutonta sekä sisälsi runsaasti epäpuhtauspartikkeleita. Molemmat tuotefaasit käyttäytyivät veden lailla.

Kuumakaappauksesta saadun tuotteen FTIR-analyysin perusteella havaittiin voimakas, leveä piikki aaltolukualueella $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, mikä viittaa OH-ryhmään. Lisäksi havaittiin kaksi selkeää piikkiä aaltolukualueella 1650 ja 1900 cm^{-1} , jotka viittaavat vahvasti CH_2 -ryhmiin. Myös kylmäkaappauksesta saadun tuotteen FTIR-analyysin perusteella havaittiin OH-piikki alueella $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$. Kylmäkaappaukseen kertynyttä tuotetta ei pystytty analysoimaan kaasukromatografilla eikä sitä tämän ansiosta pystytty tulkitsemaan.

Analysoitaessa kuumakaappaukseen kertynyttä tuotetta havaittiin suhteellisen voimakas piikki 23 min kohdalla sekä toinen, hieman heikompi 18 min kohdalla. Nämä viittaavat pitkäketjuisiin rasvahappoihin. Lisäksi havaittiin joitakin pienempiä piikkejä 11 ja 12 min kohdalla, mitkä saattavat olla peräisin pitkäketjuisista hiilivedyistä. Sen sijaan kylmäkaappaukseen kertynyttä tuotetta analysoitaessa havaittiin vain muutama erittäin heikko piikki, joiden perusteella tarkkojen määritysten tekeminen on hankalaa.

Massaspektrometrillä ei saatu luotettavaa tulosta kuumakaappaukseen kertyneelle tuotteelle, sillä laite tunnisti vain adsorbentissa käytettäviä orgaanisia yhdisteitä. Kylmäkaappaukseen kertynyttä tuotetta ei analysoitu massaspektrometrillä lainkaan.

Tarkkaa tuotejakaumaa tai yksityiskohtaista tuotesisältöä ei saatu selvitettyä. Saatujen tulosten perusteella kuumakaappauksesta saatu tuote sisälsi erittäin pienen määrän pitkäketjuisia hiilivetyjä sekä päätuotteena pitkäketjuisia alkoholeja ja rasvahappoja. Kylmäkaappauksesta saatu tuote oli todennäköisesti pelkästään vettä, jonka samea väri johtui joko katalyytin pinnalta tai laitteistosta peräisin olevista epäpuhtauksista tai erittäin pienistä rasvahappopitoisuuksista.

12 Prosessin jatkokehitys

12.1 Laitteiston jatkokehitys

Tämän insinööritoiminnan tarkoituksena oli selvittää sekä toteuttaa laboratoriomittakaavan Fischer-Tropsch-laitteistoon tarvittavat parannukset. Päätahtavotteena oli saada käyttö-turvallinen, toimiva laite sekä testata laitteen toimivuutta kobolttikatalyyttia käyttäen.

Tavoitteissa onnistuttiin suunnitelmien mukaisesti, mutta seuraavat parannukset tulisi suorittaa:

1. Massavirtasäätimien sekä ohjausyksikön hankinta kaasun syöttöön

Koska synteesissä tarvittavan kaasun virtausnopeus on pieni (25-100 ml/min), ei käytössä olevalla laitteistolla päästä näin pieniin nopeuksiin. Massavirtasäätimet sekä ohjausyksikkö mahdollistaisivat pienten kaasunvirtausnopeuksien säätämisen sekä hallinnan.

Massavirtasäätimillä voitaisiin hallita kerralla useampaa kaasunvirtausta ja tällä tavoin voitaisiin synteesiä varten valmistaa halutunlainen synteesikaasuseos Daltonin osapainelakia hyödyntäen käyttämällä puhdasta vety- ja hiilimonoksidikaasua ja täten voitaisiin tutkia synteesikaasun H_2/CO -suhteen vaikutusta tuotteen laatuun. Tässä insinööritoiminnassa käytettiin valmista synteesikaasuseosta, joten työssä ei voitu tutkia eri H_2/CO -suhteiden vaikutusta tuotetjakaumaan.

2. Reaktoriputken pidentäminen

Tässä työssä reaktoriuunin yläpäässä oleva eristetulppa jouduttiin halkaisemaan, jotta reaktoriputken irrottaminen laitteesta katalyytin vaihtamiseksi olisi mahdollista. Reaktoriputki oli tähän tarkoitukseen liian lyhyt, joten laitteiston avaaminen sekä katalyytin vaihtaminen oli ajoittain hankalaa ja eristetulppiin kohdistui voimakas kulutus. Eristetulpista lähti hankauksen johdosta pölyä, jota joutui uunin ja reaktoriputken sisään sekä liittimiin, mikä saattaa vaikuttaa katalyyttiin sekä tuotteen laatuun haitallisesti sekä liittimien sisään joutuessaan vähentää laitteiston tiiveyttä. Jos reaktoriputkea pi-

dennetään noin 5 cm, helpottuisi tällöin laitteiston avaaminen tarvittaessa eikä eristetulppiin kohdistuva kulutus olisi näin suurta.

3. Pikaliittimien hankinta reaktoriputken päihin

Mikäli mahdollista, olisi seuraavia mittauksia varten mietittävä reaktoriputken päissä olevien helmiliittimien vaihtamista erityisesti laitetta varten suunniteltuihin pikaliittimiin, jotta reaktoriputken irrottaminen ja takaisinliittäminen tarvittaessa olisi nopeampaa ja vaivattomampaa, eikä laitteiston tiiveys kärsisi laitteiston avaamisesta ja uudelleensulkemisesta. Reaktoriputken irrottaminen ja takaisinlaitto vaikuttaa laitteiston tiiveyteen heikentävästi ja vähentää käyttöturvallisuutta.

4. Lasivillakerroksen lisäys reaktoriputkeen katalyyttipatjan ylä- ja alapuolelle

Tässä insinööriyössä käytetty kantaja-aine oli raemaisessa muodossa, jolloin reaktiopinta-ala jää pienemmäksi. Jatkotutkimukset kannattaa suorittaa käyttäen jauhe- maista katalyyttia, jolloin reagoivaa pinta-alaa saadaan kasvatettua suuremmaksi. Reaktoriputkeen olisi katalyyttipatjan ylä- ja alapuolelle lisättävä lasivillakerros pitämään katalyytti paikoillaan reaktorissa.

5. Lämpötila-anturin hankinta reaktoriputkeen

Laitteistoon tulisi hankkia lämpötila-anturi, joka asennetaan laitteistoon siten, että anturi mittaa reaktoriputken ulkopinnan lämpötilaa siltä kohdalta, mihin katalyytti on pakattu. Mikäli anturi ja uunin lämpötilamittari näyttävät eri lukemaa, voitaisiin havaita katalyysireaktion tapahtuminen putkessa. Fischer-Tropsch-synteesi on eksotermisen reaktio, jossa vapautuu lämpöä. Tällöin lämpötila reaktoriputkessa kohoaa uunin lämpötilaa korkeammaksi ja tästä voidaan havaita reaktion tapahtuminen.

6. Lämmittimen hankinta kuumakaappauksen yhteyteen

Reaktiossa muodostuvat pitkäketjuiset vahat ovat yleensä nestemäisessä muodossa, mutta tiivistyvät jäähtyessään nopeasti kiinteään muotoon, mikä saattaa aiheuttaa putken tukkeutumista. Laitteistoon olisi hyvä toteuttaa lämmitin kuumakaappauksen yh-

teyteen, esimerkiksi lämmitinkaapeli, jonka voi kietoa kuumakaappausputken ympärille. Tällöin vahat nesteytyisivät ja riski putken tukkeutumiselle pienenee.

7. Kuumakaappauksen ja lämmönvaihtimen välisen putkiyhteyden lyhentäminen sekä kaltevuuskulman muuttaminen

Laitteen tässä versiossa kuumakaappauksen ja lämmönvaihtimen välinen putkiosuus on pitkä, minkä takia tuote ehtii jäähtyä ennen lämmönvaihdinta ja mahdollisesti muodostaa tukoksia putkistoon. Tämä erityisesti, jos tuotteen seassa on raskaampia hiilivetyjä, jopa vahoja, jotka esimerkiksi eivät ole kerääntyneet kuumakaappaukseen, vaan jatkaneet reaktorista kaasumaisina komponentteina lämmönvaihtimeen tiivistyksen siellä.

Putkiston pituus ja laitteiston uudelleensijoittelu olisi toteutettava siten, että putken nostokorkeus kuumakaappauksen ja lämmönvaihtimen välillä olisi riittävän suuri, jotteivät kevyemmät vahat ajaudu lämmönvaihtimeen ja aiheuta tukoksia putkistoon jäähtyessään. Lisäksi lämmönvaihdin olisi asennettava reilusti alaviistoon kylmäkaappaukseen päin mentäessä, jottei mahdollinen nestemäinen tuote pakkaudu lämmönvaihtimeen tiivistyessään. Tällöin kylmäkaappausta edeltävää pystysuoraa putkiosuutta olisi lyhennettävä reilusti.

8. Lämmönvaihtimen uudelleenmitoitus

Koeajoissa saatu tuote koostui lähinnä raskaista hiilivedyistä, sekä alkoholeista ja rasvahapoista (hiililuku C_{20+}). Saatujen tulosten perusteella voidaan olettaa, ettei syntynyt tuote sisältänyt lainkaan haluttuja nestemäisiä hiilivetyjä (hiililuku C_5-C_{20}) eli nestemäinen tuote ei lämmönvaihtimessa tiivistynyt, vaan poistui kaasumuodossa kevyiden kaasumaisten tuotteiden sekä reagoimattoman synteetikaasun mukana ulos. Tämä osoittaa sen, ettei käytetty lämmönvaihdin ollut teholtaan riittävä prosessia ajatellen. Jatkotutkimuksia varten lämmönvaihdin olisi syytä mitoittaa uudestaan, jotta jäähdytysteho riittäisi haluttujen nestemäisten hiilivetyjen tiivistämiseen ja erottamiseen kaasumaisesta tuotteesta.

9. Poistokaasulle pesurit ennen kaasun johtamista ilmastointiin

Koska Fischer-Tropsch-synteesissä käsitellään vaarallisia kaasuja ja tuotekaasun seassa on pieni määrä reagoimatonta synteesikaasua, olisi vety- ja hiilimonoksidikaasuille rakennettava kaasun poistopäähän erilliset kaasunpesurit mahdollisten riskien minimoimiseksi. Tällöin mahdolliset reagoimattomat vety- ja hiilimonoksidimolekyylit absorboituvat pesuliuokseen ja poistuva tuotekaasu sisältää vain kevyitä kaasumaisia hiilivetyjä (hiililuku C_1 - C_4), jotka ovat suhteellisen vaarattomia. Mahdollisia absorptioluoksia kannattaa etsiä kirjallisuudesta.

10. Reaaliaikaisen analysaattorin lisääminen tuotekaasun poiston yhteyteen

Tässä insinööriyössä laitteisto oli toteutettu siten, että prosessissa syntyneet kevyet hiilivedyt johdettiin ilmastoinnin kautta ulos. Kaasumaisille tuotteille tarkoitettua analysaattoria ei ollut käytettävissä, joten kaasumaisten tuotteiden määrää ja laatua ei voitu selvittää, eikä tarkkaa tuotekajakaumaa määrittää. Jatkotutkimuksia varten tuotekaasun poiston yhteyteen olisi hyvä hankkia reaaliaikainen analysaattori (esimerkiksi kaasukromatografi) kaasumaisille kevyille hiilivedyille (hiililuku C_1 - C_4). Tällöin Fischer-Tropsch-synteesissä syntyvä kaasumainen tuote saadaan analysoitua ja tuotteen tuotekajakaumasta saataisiin kattavaa tietoa.

11. Seinäkiinnityksen rakentaminen tuotekaasun poistoputkelle

Tuotekaasun poisto rakennettiin siten, että syntynyt tuotekaasu ohjattiin vetokaapista EX-hyväksytyn puhaltimen läpi katon kautta johdetun poistoputken kautta ulkotiloihin. Laitteiston ollessa käyttämättömänä poistoputken ulosmenevä pää roikkuu katosta osittain kulkuväylällä. Poistoputkelle pitäisi rakentaa seinäkiinnitys, esim. seinäkoukku tai -kehikko, johon putken pään voisi laittaa mittausten ulkopuolella. Tällöin putki ei roikkuisi kulkuväylällä ja häiritsisi laboratoriossa työskenteleviä opiskelijoita tai henkilökuntaa.

12. Säilytyskaapin rakentaminen kaasupulloille

Tässä insinööriyössä käytettävät kaasupullot oli sijoitettu vetokaapin tuntumaan ja tuettu ketjuilla seinään. Tämä järjestelmä on kuitenkin täysin turvallisuusmääräysten vastainen, mikäli prosessin yhteydessä sattuu kaasuvuoto, joka aiheuttaa räjähdys- tai myrkytysriskin. Lisäksi kaasupullot sijaitsevat osittain kulkuväylällä, joten kaasupulloja saatetaan tönä huolimattomuuksissa tms., mikä ei ole käyttöturvallista. Kaasupulloille olisi järjestettävä erillinen säilytyskaappi, jossa pulloja voitaisiin säilyttää turvallisuusmääräysten mukaisesti eikä kaasuvuotoja laboratoriotilaan pääsisi tapahtumaan. Lisäksi mahdollisten kaasuvuotojen varalle pitäisi säilytyskaapin ilmastointi järjestää siten, että mahdolliset kaasuvuodot saadaan poistettua säilytyskaapista ilmastointiin vaaraa aiheuttamatta ja vuodon riski laboratoriotilaan saadaan minimoitua.

12.2 Katalyyttitutkimuksen jatkokehitys

Tässä insinööriyössä testattiin laitteiston toimivuutta käyttäen 10 ja 20 m-% koboltti-katalyyttia. Testaus onnistui, mutta seuraavana on jatkokehitysideoita katalyytin valmistukseen, jotta saadaan kattavampi tutkimustulos katalyytin vaikutuksesta tuotetaan ja -jakaumaan:

1. Promoottorimetallin lisääminen katalyyttiin

Promoottori (yleensä jalometalli, kuten rutenium tai platina, tai metallioksidi) lisää katalyytin aktiivisuutta ja regeneroitumista, minkä ansiosta katalyytin käyttöikä pitenee. Lisäksi promoottori lisää selektiivisyyttä nestemäiseen tuotteeseen. Katalyyttitutkimuksen osalta jatkotutkimukset olisi syytä tehdä pieniä promoottorilisäyksiä (0,1-1 m-%) käyttäen, sillä promoottori lisää reaktiotuotteen muodostumisen todennäköisyyttä. Eräät katalyytit vaativat promoottorin toimiakseen toivotulla tavalla. Samalla voitaisiin myös tehdä lisätutkimuksia liittyen katalyytin aktiivisuuteen ajamalla prosessi samalla katalyytillä pari kertaa.

2. Eri aktiivisten metallien ja näiden pitoisuuksien kokeilu

Tässä insinööriyössä laitteiston toimintaa sekä polttoaineen muodostumista testattiin kobolttipitoisella katalyytillä. Kobolttipitoisuudet testatuissa katalyyteissa oli 10 ja 20 m-%. Jotta Fischer-Tropsch-synteesistä saataisiin kattavampi kuva, tulisi jatkotutkimuksia tehdä erilaisia katalyytteja (esim. Fe, Ru) käyttäen sekä erilaisilla pitoisuuksilla (5-20 m-% aktiivista metallia).

3. Kantaja-aine jauhemaisessa muodossa

Tässä insinööriyössä kantaja-aineena käytettiin raemuodossa olevaa alumiinioksidia. Mitä pienijakoisempi käytettävä kantaja-aine on, sitä enemmän katalyytillä on reaktiopinta-alaa. Jotta katalyytin reaktiopinta-ala saataisiin kasvatettua mahdollisimman suureksi, olisi jatkotutkimuksissa hyvä käyttää jauhemaista tukiainetta esimerkiksi jauhamalla alumiinioksidirakeita hienojakoisempaan muotoon.

13 Johtopäätökset

Tämän insinööriyön tarkoituksena oli suunnitella ja toteuttaa parannukset Metropolia Ammattikorkeakoulun prosessilaboratorioon insinööriyönä rakennetulle laboratoriomitakaavan Fischer-Tropsch-laitteistolle. Tavoitteena oli kehittää rakenteeltaan yksinkertainen ja helppokäyttöinen laitteisto, joka on suunniteltu ja rakennettu niin käyttövarmaksi, että sillä voitiin tehdä testausmielessä muutama koeajo matalassa lämpötilassa kobolttikatalyyttia käyttäen (200 °C, 9 bar). Lisäksi laitteiston suunnittelussa otettiin huomioon se, että laitteiston jatkokehitys olisi mahdollista. Jatkossa laitteistoa tullaan mahdollisesti kehittämään siten, että laitteistoa voidaan käyttää myös eri katalyyteille sekä prosessia voidaan ajaa laajemmalla lämpötila- ja painealueella.

Työssä onnistuttiin tavoitteiden mukaisesti. Tässä insinööriyössä saatiin aikaiseksi laitteisto, joka on rakenteeltaan yksinkertainen, soveltuu laboratoriomitakaavassa nestemäisten polttoaineiden valmistukseen ja joka käyttöturvallisuuden puolesta soveltuu käytettäväksi laboratorioympäristössä. Lisäksi laitteiston rakentamisvaiheessa saatiin ratkaistua monia ongelmakohtia, joihin jouduttiin kiinnittämään huomiota heti suunnitteluvaihetta aloitettaessa (tiiveys, eri osien yhteensopivuusongelmat). Laitteiston toimivuuden testaamiseksi suoritettiin neljä koeajoa kobolttikatalyyttia käyttäen. Koeajot suoritettiin painearvossa 9 bar lämpötilan ollessa 200-280 °C.

Itse laitteiston rakentamiseen ei mennyt paljon aikaa, suurin osa ajasta kului suunnittelutyöhön sekä vaihtoehtojen rakennesuunnitelmien laatimiseen budjetin rajoissa. Kuitenkin säädetyssä aikataulussa pysyttiin hyvin. Suunnittelussa ja toteutuksessa pysyttiin laitteiston kehitystä varten myönnetyn budjetin rajoissa, mutta budjetin rajallisuuden vuoksi kaikkia laitteiston täydellisen toimivuuden kannalta tarvittavia osia ei saatu tilattua. Näitä ovat muun muassa massavirtasäätimet, joiden ansiosta voidaan hallita erittäin pieniä prosessin vaatimia kaasuvirtausnopeuksia. Koska laitteistoa rakennettaessa kaasunsyöttösäiliö ohituksineen poistettiin puutteellisen käyttöturvallisuuden vuoksi, laitteistoa voidaan käyttää vain jatkuvatoimisena ja prosessia ajettaessa laitteeseen voidaan syöttää vain yhtä kaasukomponenttia kerrallaan. Tällöin synteesikaasuna voidaan käyttää vain valmista kaasuseosta. Tässä insinööriyössä käytetty synteesikaasu oli valmis seos (H_2/CO -suhde = 2,3). Jos jatkotutkimuksissa halutaan tutkia tarkemmin H_2/CO -suhteen vaikutusta tuotejakaumaan johtamalla laitteistoon vetyä ja

hiilimonoksidia eri suhteissa, ovat tällöin massavirtasäätimet jatkokehityksen kannalta oleellisia.

Lisäksi käyttöturvallisuuden kannalta kaasupulloille olisi rakennettava säilytyskaappi, josta mahdolliset kaasuvuodot johdetaan ilmastointiin. Tällöin kaasupullojen säilytys olisi turvallisuusmääräysten mukainen ja mahdollinen kaasuvuoto ei aiheuttaisi vaaratilannetta luokkatilassa. Tässä insinööriyössä käytettävät kaasupullot oli ketjujen avulla tuettu seinään. Tämä järjestelmä ei kuitenkaan ollut turvallisuusvaatimusten mukainen, sillä mahdollinen kaasuvuoto pääsee luokkatilaan ja kaasupullot sijaitsivat osittain kulukuväylällä, mikä osaltaan saattaa aiheuttaa vaaratilanteita.

Laitteiston jatkokehitystä ajatellen vaadittavat parannukset koskevat pääosin tuotekaasun poistojärjestelmää. Jäähdytysjärjestelmä todennäköisesti joudutaan suunnittelemaan uudestaan, sillä tehtyjen koeajojen perusteella huomattiin, että nestemäinen tuote (hiililuku C_5 - C_{20}), jonka teoriassa pitäisi tiivistyä kylmäkaappaukseen, poistui todennäköisesti kevyiden kaasumaisten tuotteiden mukana ulos ja saatu tuote koostui ainoastaan raskaista hiilivedyistä (hiililuku C_{20+}). Tämä osoittaa sen, ettei käytetty jäähdytysjärjestelmä ollut riittävän tehokas nesteyttämään C_5 - C_{20} -hiilivetyjä. Lisäksi tuotekaasun poistojärjestelmän putkiosuudelle joudutaan jatkossa tekemään muutoksia mitoittamalla reaktorin jälkeinen putkiosuus uudestaan ja muuttamalla sen nousu- ja laskukulmien jyrkkyyttä. Tällä saataisiin estettyä vahojen mahdollinen ajautuminen lämmönvaihtimeen, mitkä saattavat jäähtyessään aiheuttaa tukoksia putkistoon, sekä nestemäisen tuotteen pakkautuminen lämmönvaihtimeen. Lisäksi jatkotutkimuksia ajatellen olisi tuotekaasun poistojärjestelmään tärkeää lisätä reaaliaikainen kaasuanalysaattori, esimerkiksi kaasukromatografi. Tällöin mittauksissa saataisiin selvitettyä myös kaasumaisen tuotteen (hiililuku C_1 - C_4) koostumus ja pystytään selvittämään täydellinen tuotejakauma. Tässä insinööriyössä kaasumaista tuotetta ei pystytty analysoimaan.

Toimivuuden testaamiseksi sekä prosessin tutkimiseen käytännössä suoritettiin laitteistolla neljä koeajoa. Kahdessa ensimmäisessä koeajossa käytettiin 10 m-%:sta koboltti-katalyyttia. Ensimmäisessä koeajossa reaktiolämpötila oli 200 °C, paine 9 bar ja -aika 45 min. Ensimmäisen koeajon jälkeen katalyytti uudelleenaktivoitiin ja toinen koeajo suoritettiin käyttämällä samaa katalyyttia kuin ensimmäisessä koeajossa. Toinen koeajo

suoritettiin 200 °C:n lämpötilassa paineen ollessa 9 bar. Prosessia ajettiin 5,5 h. Kuumassakaan koeajossa ei saatu tuotetta aikaiseksi.

Kolmatta koeajoa varten reaktoriputki irrotettiin ja katalyytti vaihdettiin uuteen. Kolmas koeajo suoritettiin käyttämällä 10 m-%:sta kobolttikatalyyttiä paineen ollessa 9 bar sekä nostamalla reaktiolämpötilaa portaittain (200-280 °C). Prosessia ajettiin 6,5 h. Kolmannessa koeajossa kuumakaappauksesta saatiin noin 5-10 ml nestemäistä tuotetta, joka sisälsi vettä, katalyytistä peräisin olevia partikkeleita sekä hyvin pienen määrän hiilivetyjä. Tehtyjen analyysien (FTIR, kaasukromatografi ja massaspektrometri) perusteella voidaan olettaa, että tuote sisälsi lähinnä raskaampia hiilivetyjakeita, pääsääntöisesti vahoja (hiililuku C_{20+}) sekä pitkäketjuisia alkoholeja ja rasvahappoja.

Neljäs koeajo suoritettiin käyttämällä 20 m-%:sta kobolttikatalyyttiä paineen ollessa 9 bar sekä nostamalla lämpötilaa portaittain (220-280 °C). Prosessia ajettiin 7 h. Neljännessä koeajossa nestemäistä tuotetta saatiin kaikkiaan noin 10 ml, josta noin 7 ml saatiin kuumakaappauksesta ja 2-3 ml kylmäkaappauksesta. Syntynyt tuote analysoitiin (FTIR, kaasukromatografi, kuumakaappaukseen kertynyt tuote analysoitiin vielä massaspektrometrillä) ja saatujen tulosten perusteella voidaan olettaa, että kuumakaappaukseen kertynyt tuote koostui vedestä, erittäin pienistä rasvahappopitoisuuksista sekä pitkäketjuisista alkoholeista ja mahdollisesti myös vahoista. Kylmäkaappaukseen kertynyt tuote oli todennäköisesti vettä, jonka samea väri johtui joko laitteistosta tai katalyytistä peräisin olleista epäpuhtauksista tai erittäin pienistä rasvahappopitoisuuksista. Sekä kuuma- että kylmäkaappauksesta saatu tuote sisälsi katalyytistä peräisin olevia partikkeleita.

Analysoitaessa kolmannesta ja neljännessä koeajosta saatuja tuotteita havaittiin, että tuote koostuu lähinnä vedestä, mutta seassa oli hyvin pieni määrä vahoja, pitkäketjuisia alkoholeja sekä rasvahappoja. Huomattiin, ettei tuote oletettavasti sisältänyt lainkaan nestemäisiä hiilivetyjä (hiililuku C_5-C_{20}). Kevyet, huoneenlämpötilassa nestemäiset hiilivedyt (hiililuku C_5-C_{10}) ovat erittäin herkästi haihtuvia, joten voidaan olettaa, etteivät nämä tiivistyneet lämmönvaihtimessa, vaan poistuivat kaasuna kevyiden kaasumaisten hiilivetyjen (hiililuku C_1-C_4) ja reagoimattoman synteetikaasun mukana ulos. Lisäksi massaspektrometrillä analysoitaessa laite tunnisti vain kolonnin adsorbentissa käytettäviä orgaanisia yhdisteitä. Todennäköisesti tuotteen sisältämät suurimolekyyliset

yhdisteet olivat liian suuria mahtuakseen analysaattoriin ja tämän vuoksi laite ei tunnistanut tuotteen sisältämiä aineita.

Tehtyjen koeajojen perusteella havaittiin, että kobolttikatalyyttia käytettäessä optimaalinen reaktiolämpötila on noin 220-240 °C ja synteesikaasun H₂/CO-suhteen olisi oltava noin 1-2. H₂/CO-suhteen ollessa korkea (2 tai yli) selektiivisyys kevyihin hiilivetyihin ja metaaniin kasvaa. Sopiva synteesikaasun syöttönopeus on noin 25-100 ml/min. Synteesikaasun virtausnopeuden ollessa liian suuri kaasu ei ehdi reagoida katalyytin pinnalla hiilivedyksi. Ensimmäisen ja toisen koeajon epäonnistuminen johtuu todennäköisesti siitä, että reaktiolämpötila (200 °C) oli liian alhainen, jolloin katalyyttinen reaktio ei käynnistynyt, ja synteesikaasun syöttönopeus (500 ml/min) oli liian suuri. Lisäksi ensimmäisessä koeajossa prosessin ajoaika (45 min) oli liian lyhyt. Alkuperäinen virtausmittari jouduttiin kolmatta koeajoa varten vaihtamaan pienemmille kaasunvirtausnopeuksille tarkoitettuun mittariin, jotta pystyttiin hallitsemaan paremmin synteesin vaatimia kaasunvirtausnopeuksia. Kolmannessa ja neljännessä koeajossa saatiin veden lisäksi erittäin pieni määrä suurimolekyyllisiä hiilivetyjä, rasvahappoja sekä alkoholeja, vaikka voidaan olettaa, että käytetyillä parametreilla (H₂/CO-suhde korkea, 2,3, reaktiopaine suhteellisen korkea, 9 bar, lämpötila matala, 200-280 °C) suurin osa muodostuneesta tuotteesta oli kevyitä kaasumaisia tuotteita (hiililuku C₁-C₄), jotka johdettiin analysoimatta ulos. Edellä mainittu kuitenkin osoittaa sen, että katalyytin aktivointi oli onnistunut, suurin osa katalyytin aktiivisesta metallista oli alkuainemuodossa, prosessin ajo oli suoritettu oikein ja laitteisto toimi odotetulla tavalla.

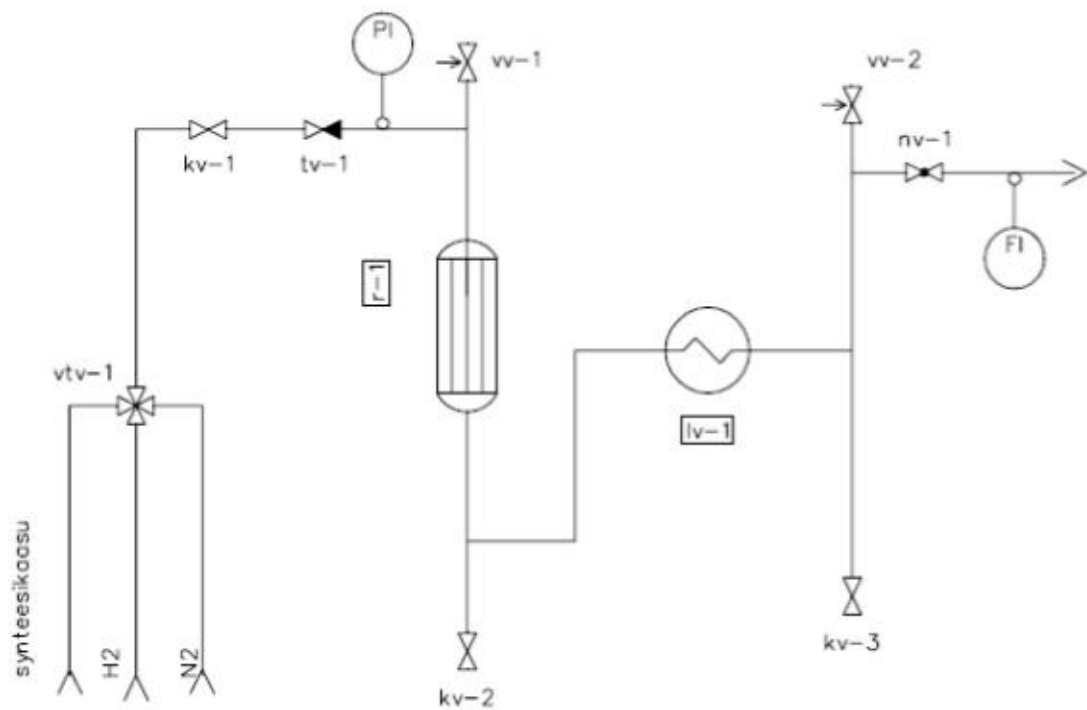
Katalyyttitutkimusta kannattaa jatkoa varten kehittää siten, että kantaja-aine olisi jauhemaisessa muodossa ja katalyyttiin lisätään valmistuksen yhteydessä pieni määrä promootoria. Tämä lisää katalyytin reagoivaa pinta-alaa, parantaa katalyytin pinnan ominaisuuksia ja selektiivisyyttä raskaampiin hiilivetyihin sekä lisää katalyytin regeneroitumisominaisuutta, mikä puolestaan pidentää katalyytin käyttöikää. Lisäksi jatkotutkimuksia tehdessä olisi hyvä kokeilla ajaa prosessi eri katalyyteilla (Fe, Co, Ru) sekä erilaisilla pitoisuuksilla (5-20 m-% aktiivista metallia). Tällöin Fischer-Tropsch-synteesistä käytännössä saataisiin lisää arvokasta tietoa.

Lähteet

- 1 Liu, K. - Song, C. - Subramani, V.: Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies. John Wiley & Sons Inc., New Jersey, USA 2010.
- 2 Bowen, Brian H. & Irwin, Martin W.: Coal Gasification & Fischer-Tropsch. (<http://www.purdue.edu/dp/energy/pdf/Basics1-CoalGasification-July06.pdf>). Kesäkuu 2006. Luettu 27.1.2011.
- 3 Lee, S.- Speight, J.G. - Loyalka, S.K.: Handbook of Alternative Fuel Technologies. Taylor & Francis Group, LLC, USA 2007.
- 4 Virtanen, Suvi: Biodieselin valmistus Fischer-Tropsch-synteessä. (<http://www3.lut.fi/webhotel/teke/kklemola/2005-biodiesel-FT.pdf>). Lappeenranta 20.4.2005. Luettu 13.2.2011.
- 5 Dijk, Henricus A. J., van: The Fischer-Tropsch synthesis - A mechanistic study using transient isotopic tracing. (<http://alexandria.tue.nl/extra2/200111083.pdf>). Master's thesis. Madrid 2001. Luettu 27.1.2011.
- 6 Rönning, Magnus: Cobalt catalysts in Fischer-Tropsch synthesis. (<http://www.ketek.fi/metalkokkola2010/Magnus.pdf>). Metal Kokkola 2010. Luettu 17.3.2011.
- 7 SunGrant BioWeb: Products from Syngas – Fischer-Tropsch Synthesis Products. (<http://bioweb.sungrant.org/SGBioWeb/Templates/Technical/TechnicalPrintable.aspx?NRMODE=Published&NRORIGINALURL=%2FTechnical%2FBioproducts%2FBioproducts%2Bfrom%2BSyngas%2FFischer-Tropsch%2BSynthesis%2FDefault.htm&NRNODEGUID={07DB8879-1942-4EF2-9346-1D8B19EEF966}&NRCACHEHINT=NoModifyGuest>). Päivitetty 6.11.2008. Luettu 27.1.2011.
- 8 Max-Planck-Gesellschaft: The Return of a Classic to Fuel Production. (<http://www.mpg.de/511447/pressRelease20051214>). Lehdistötiedoite 14.12.2005. Luettu 17.3.2011.
- 9 Lahti, Riikka: Synteesikaasusta katalyyttisen Fischer-Tropsch –synteesin avulla liikenteen polttoainetta. Pro gradu. Oulu 2010.
- 10 Saikkonen, Esko: Laboratoriomittakaavan Fischer-Tropsch-laitteiston suunnittelu ja rakentaminen. Opinnäytetyö. Vantaa 2010.
- 11 Bioste Oy: Fischer-Tropsch-menetelmä. (http://www.bioste.fi/index2.php?option=com_content&do_pdf=1&id=13). Luettu 17.3.2011.
- 12 HighBio Interreg Pohjoinen, projekti-info 56: Synteesikaasun katalyyttinen konvertointi liikenteen polttoaineeksi. (https://ciweb.chydenius.fi/project_files/HighBio%20projekti%20INFO/INFO%20HighBio%20F56.pdf). Kokkola 2008-2011. Luettu 22.10.2010.

- 13 Pesola, Antti: Toisen sukupolven biopolttonesteet ja niiden valmistus. (<http://cc.oulu.fi/~jpjaako/d/nro074.pdf>). Kandidaatintyö. Oulu 2009. Luettu 27.1.2011.
- 14 Lassi, Ulla: Puuperäisten biomassojen kaasutus – Esimerkkinä Sievin kaasutin. (http://projects.gtk.fi/export/sites/energiaseminaari/esitykset/08-Lassi_Ulla-Kalajoki.pdf). Uudet energiaratkaisut Pohjanmaalla –seminaari 12.9.2008. Luettu 27.1.2011.
- 15 Rauch, R. - Hofbauer, H. - Sacareanu, Chiru, A.: From Gasification to Synthetic Fuels via Fischer-Tropsch Synthesis. (<http://but.unitbv.ro/Bulletin/Series%20I/Mechanical%engineering/Rauch%20R.pdf>). Bulletin of the Transilvania University of Brasov, vol. 3 (52) - 2010. Luettu 17.3.2011.
- 16 Myrstad, Rune: Fischer-Tropsch synthesis in microstructured reactor. (<http://www.aidic.it/icoscar3/webpapers/27Myrstad.doc>). Luettu 17.3.2011.
- 17 The Fischer-Tropsch (FT) Process. (<http://knol.google.com/k/the-fischer-tropsch-ft-process#>). Päivitetty 4.3.2010. Luettu 13.2.2011.
- 18 Ollila, Susanna: Katalyytin valmistus, tukiaine. (<http://cc.oulu.fi/~jpjaako/d/nro028.pdf> Susanna_028). Kandidaatintyö. Oulu 2009. Luettu 17.3.2011.
- 19 Kaiponen, Lasse: Katalyytin valmistusprojekti - Pt/Al₂O₃-katalyytin aktivointi. WWW-dokumentti. (<http://cc.oulu.fi/~jpjaako/d/nro030.pdf>). Kandidaatintyö. Oulu 2009. Luettu 17.3.2011.
- 20 Khodakov, A., Chu, W., Fongarland, P.: Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalyst for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels. (<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr050972v>). 28.7.2006. Luettu 14.10.2010.
- 21 Tuuttila, Tero: Biomassan kaasutuksessa muodostuvan synteesi-kaasun katalyyttinen konvertointi kevyiksi olefiineiksi (C₂–C₄). (http://www.ketek.fi/oske/Selvitys_olefiinit_OSKE.pdf). Kokkolan yliopistokeskus Chydenius 2010. Luettu 27.1.2011.

Jatkokehitetty laboratoriomittakaavan Fischer-Tropsch-laitteisto



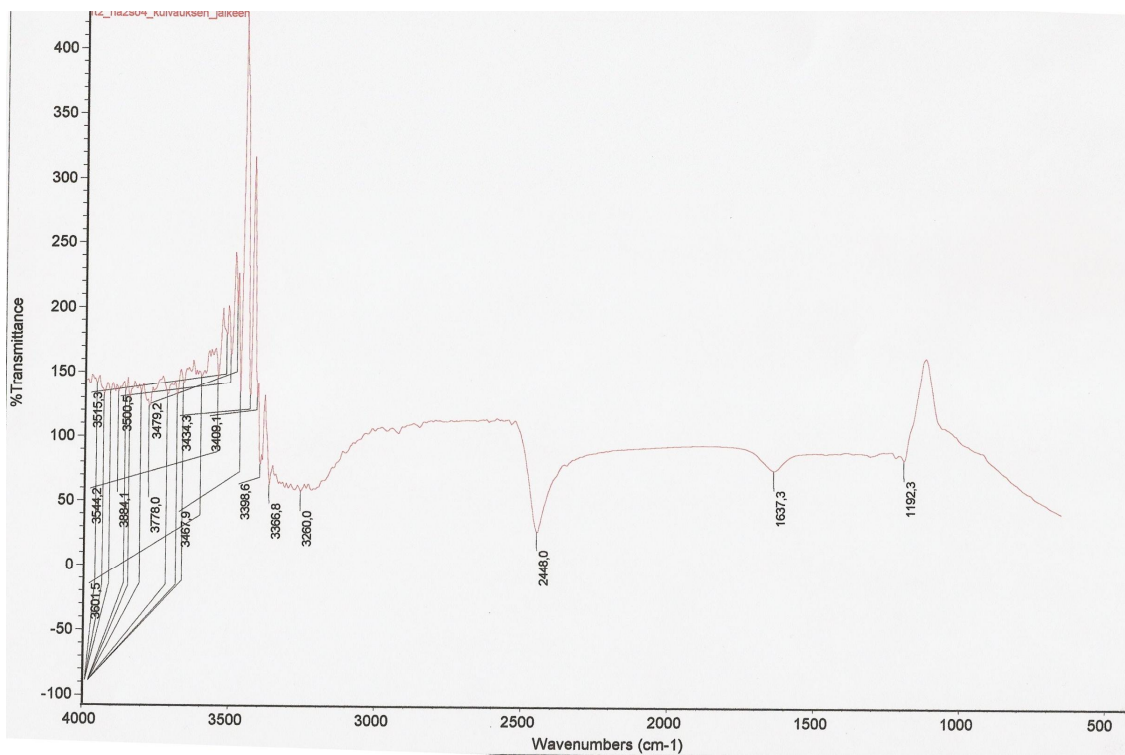
Jatkokehitetyn laboratoriomittakaavan Fischer-Tropsch-laitteiston prosessikaavio.



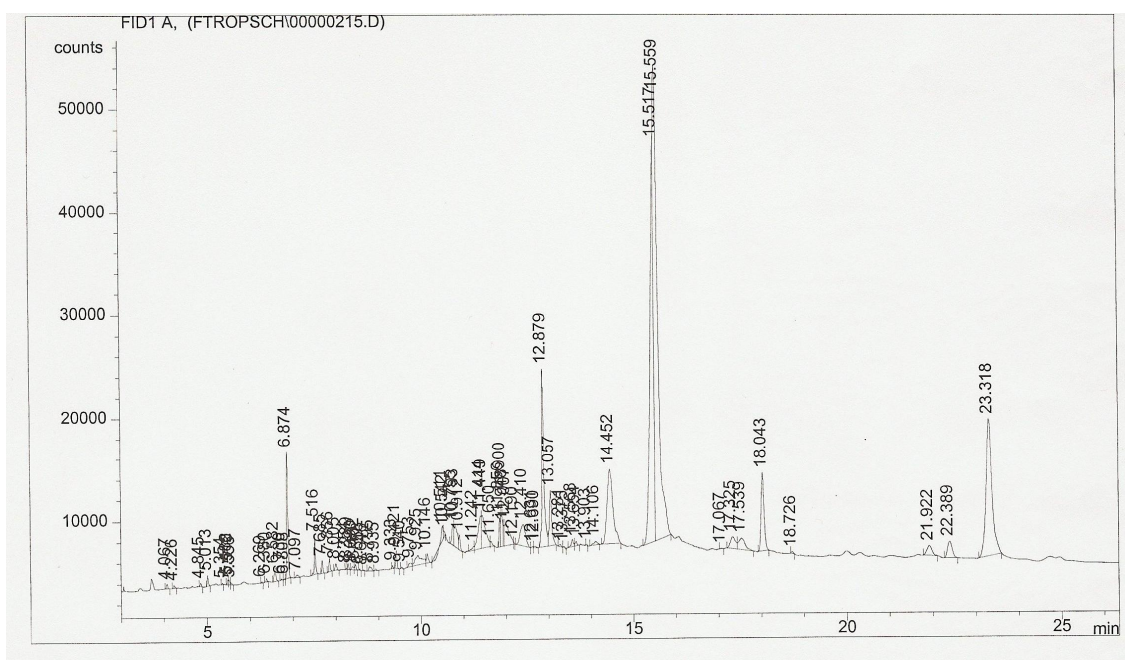
Valokuva jatkokehitetystä laboratoriomittakaavan Fischer-Tropsch-laitteistosta Metropolia Ammattikorkeakoulun Myyrmäen yksikön prosessiteknikan laboratoriossa.

Fischer-Tropsch-koeajojen tulokset

Kolmannen koeajon tulokset

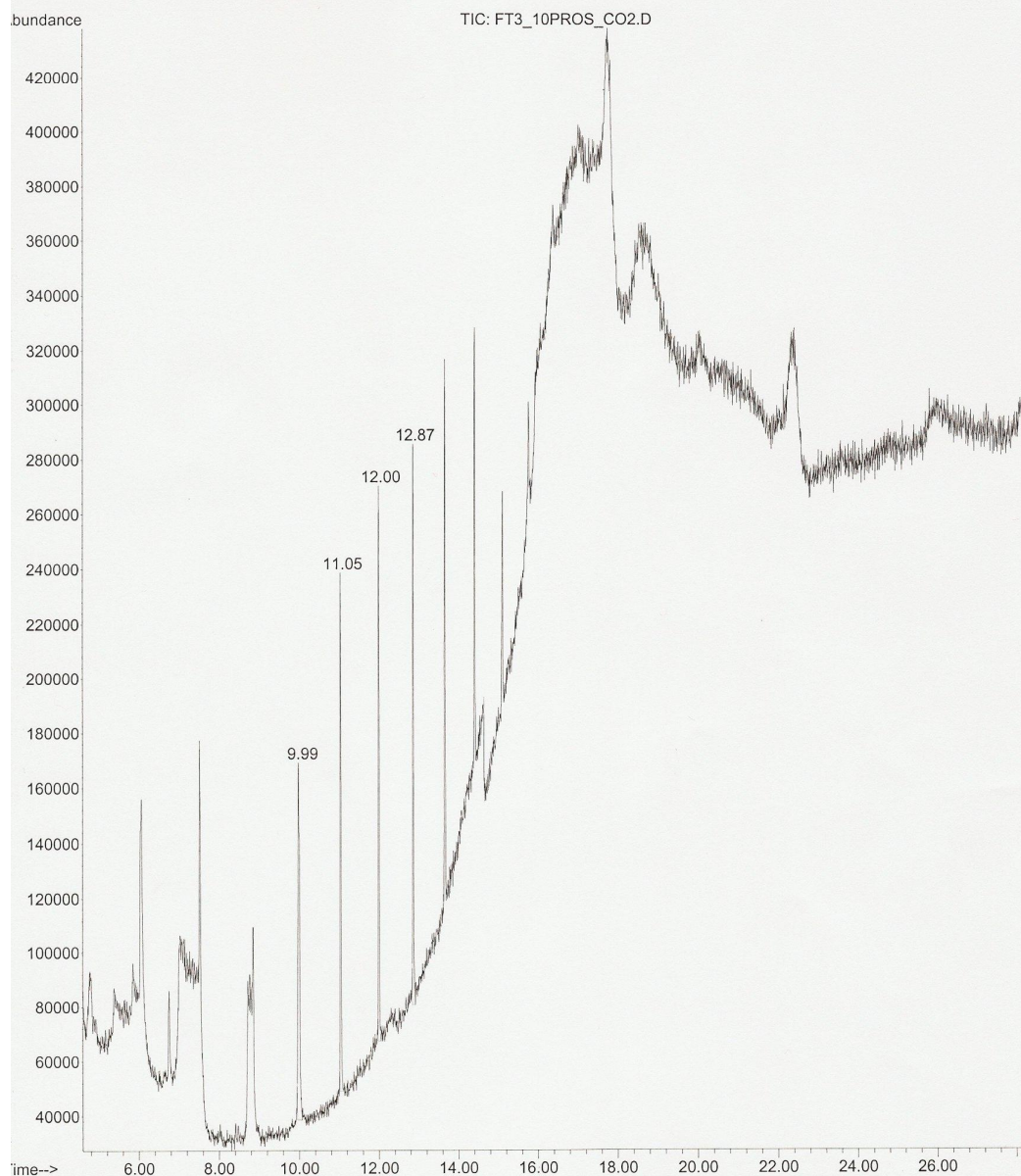


Infrapunaspektrometrianalysoinnin (FTIR) tulokset



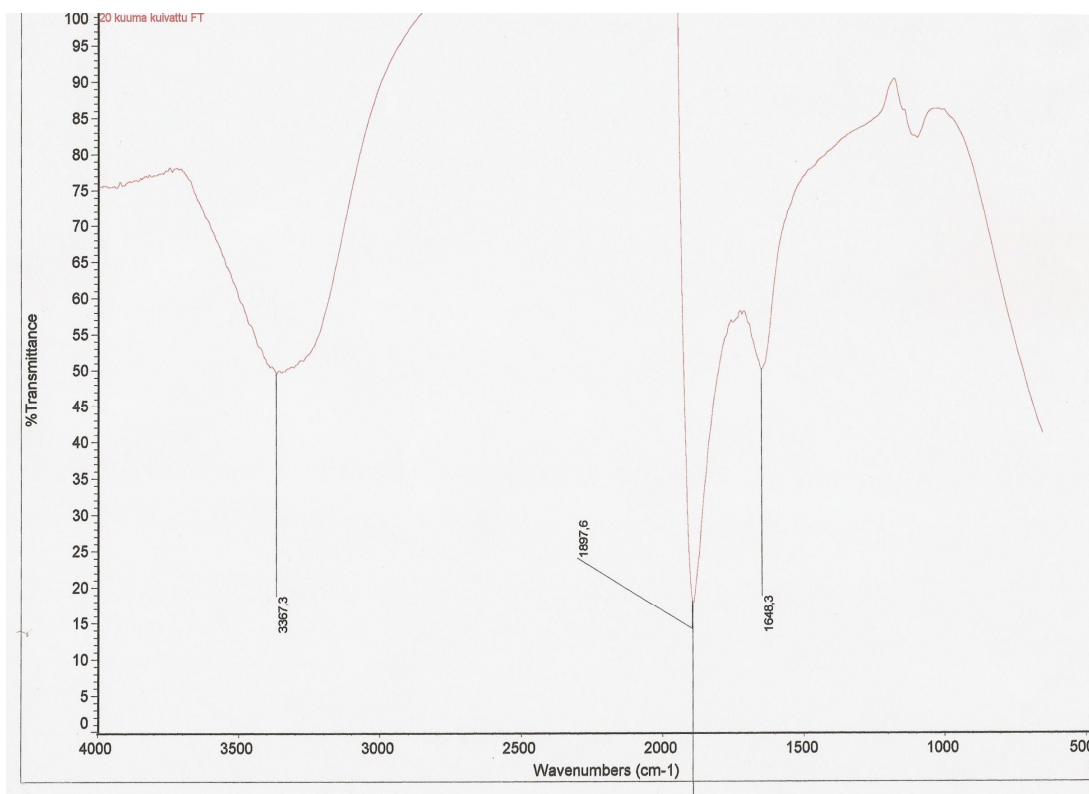
Kaasukromatografianalysoinnin (GC) tulokset

File :D:\msdchem\1\DATA\EKO08\FT_Miia_Siikasmaa\FT3_10PROS_CO2.D
Operator : Miia_Siikasmaa
Acquired : 1 Apr 2011 14:31 using AcqMethod BIOD1.M
Instrument : Instrument #1
Sample Name: FT_tuote
Disc Info : puhdas tuote, Na2SO4 kuivattu
Vial Number: 2

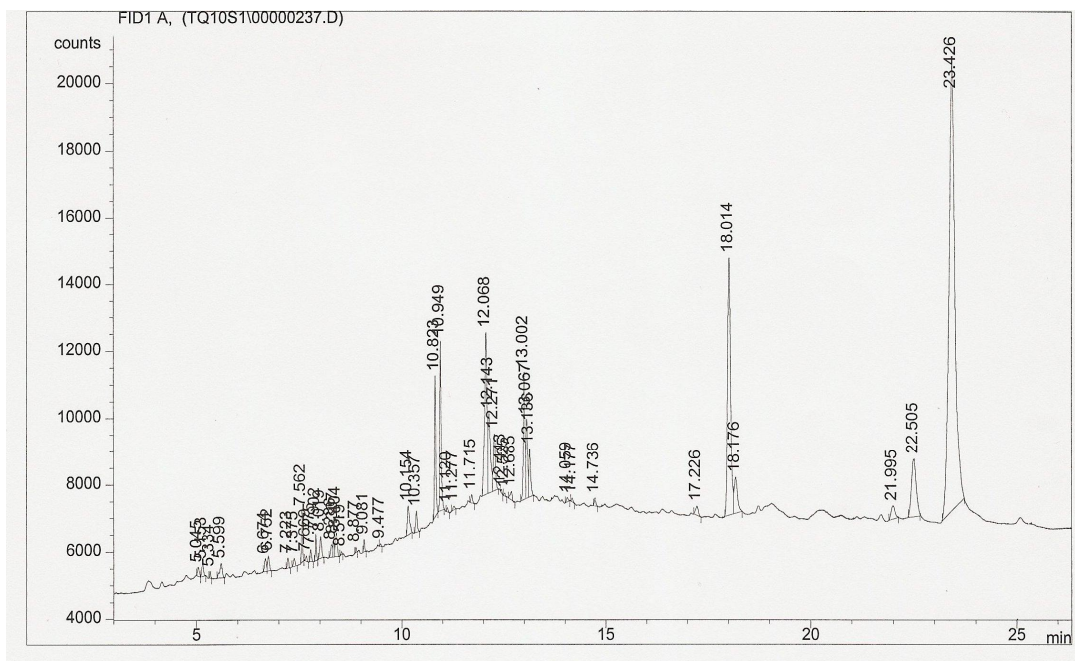


Massaspektrometrianalysoinnin (MS) tulokset

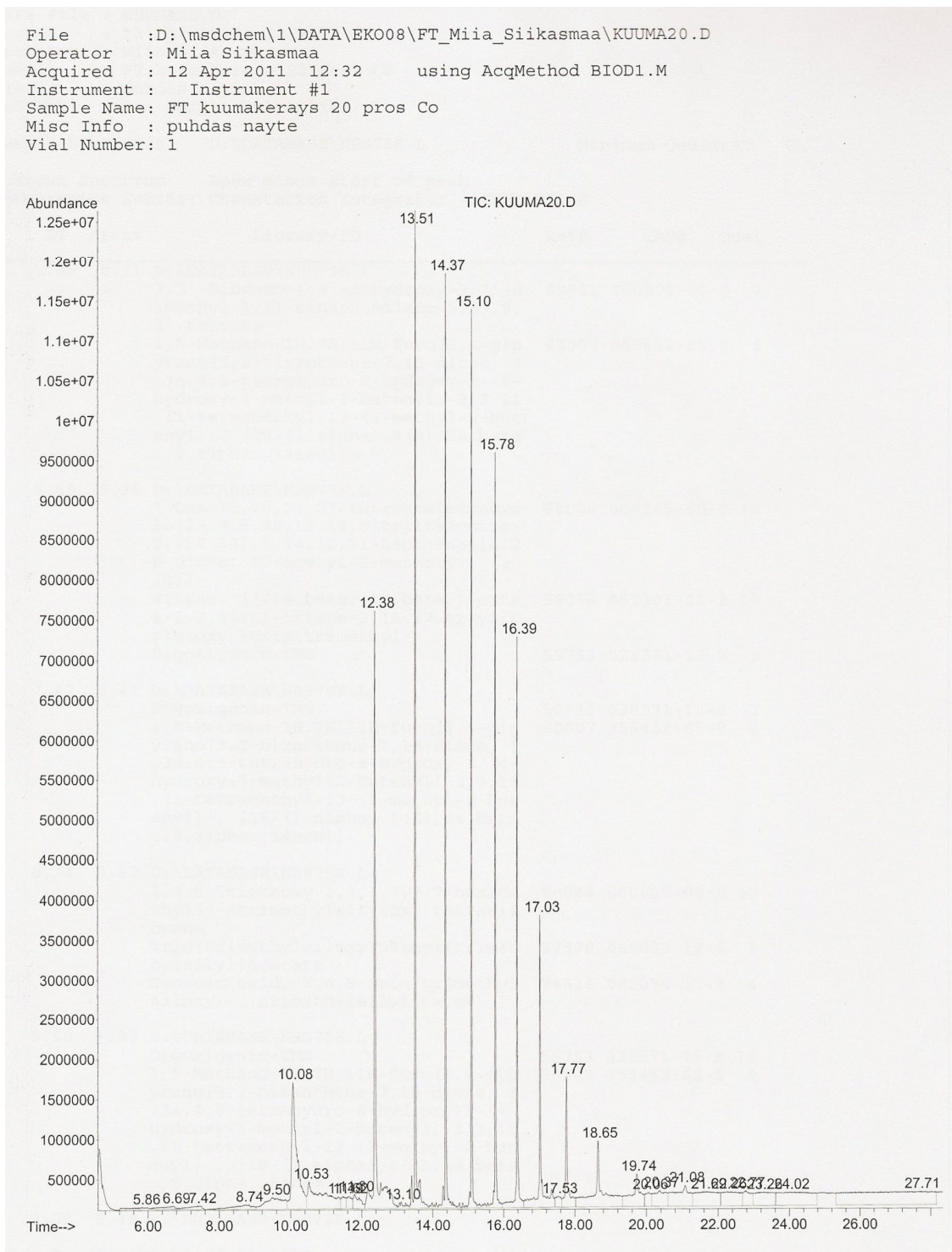
Neljannen koeajon tulokset



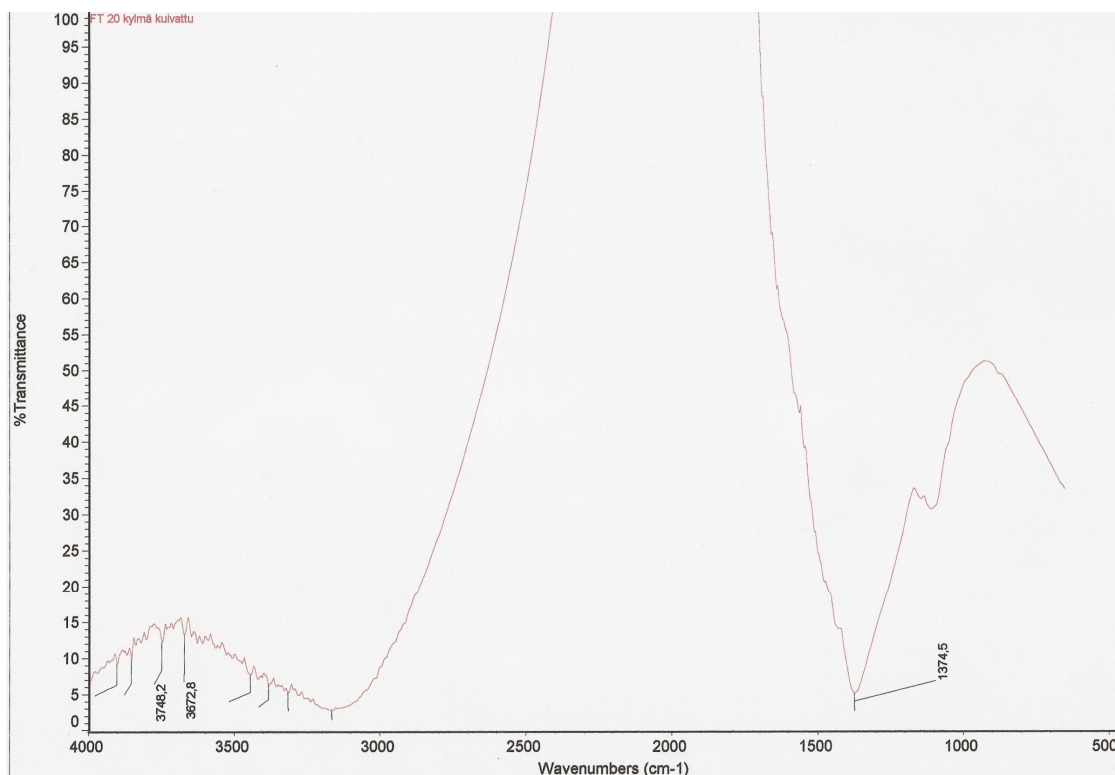
Infrapunaspektrometrianalysoinnin (FTIR) tulokset, kuumakaappaus



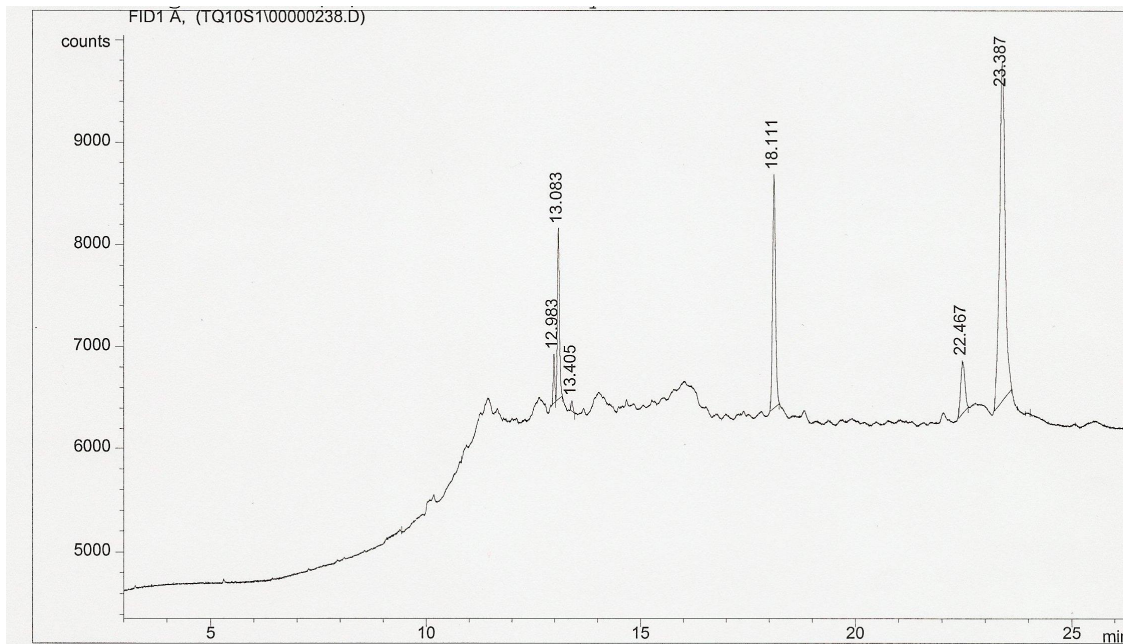
Kaasukromatografianalysoinnin (GC) tulokset, kuumakaappaus



Massaspektrometrianalysoinnin (MS) tulokset, kuumakaappaus



Infrapunaspektrometrianalysoinnin (FTIR) tulokset, kylmäkaappaus



Kaasukromatografianalysoinnin (GC) tulokset, kylmäkaappaus